

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica



TESIS DOCTORAL

**Influencia del cloruro de zinc y de la temperatura sobre la
copolimerización radical de metacrilato de metilo-acrilato de
etilo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Jesús Rodríguez Rodríguez

Madrid, 2015

María Jesús Rodríguez Rodríguez

TP
1983
047



x-53-044193-3

INFLUENCIA DEL CLORURO DE ZINC Y DE LA TEMPERATURA
SOBRE LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE METACRILATO DE METILO
ACRILATO DE ETILO

Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 47/83

© M^º Jesús Rodríguez Rodríguez
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5415-1983

Autor : M^a JESUS RODRIGUEZ RODRIGUEZ

INFLUENCIA DEL CLORURO DE ZINC Y DE LA TEMPE-
RATURA SOBRE LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE
METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO.

Director : B. Enrique López Madruga
Investigador Científico

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Q. Orgánica
Año 1981

INSTITUTO DE PLASTICOS Y CAUCHO
C.S.I.C.

A mi padre

Este trabajo ha sido realizado en la Unidad Estructural de Química Macromolecular del Instituto de Plásticos y Caucho de Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección de los Dres. López Madruga y San Román del Barrio a quienes deseo expresar mi más profundo agradecimiento.

Quiero igualmente expresar mi agradecimiento a los Drs. J. Fontán, director del Instituto, y J. Millán, jefe de la Unidad Estructural, el interés y la amable acogida que han dispensado a este trabajo.

Mi reconocimiento hacia todas aquellas personas que de una forma u otra han contribuido a la realización de este trabajo.

I N D I C E

Pag.

INTRODUCCION

VI

CAPITULO I

COPOLIMERIZACION RADICAL DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO.

| | |
|--|----|
| Introducción. | 1 |
| 1.1. Métodos experimentales. | |
| 1.1.1. Purificación de reactivos. | 4 |
| 1.1.2. Métodos de polimerización. | 5 |
| 1.1.3. Caracterización de los copolímeros. | 6 |
| 1.2. Copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo. | |
| 1.2.1. Teoría general de copolimerización radical. | 9 |
| 1.2.2. Análisis de la composición de los copolí- meros. | 12 |
| 1.2.3. Relaciones de reactividad. | 15 |
| 1.2.4. Efecto de la temperatura sobre las rela- ciones de reactividad. | 22 |
| 1.3. Distribución de secuencias. | 31 |
| 1.4. Fraccionamiento de los copolímeros. | 42 |
| 1.5. Temperatura de transición vítrea. | 59 |

CAPITULO II

COPOLIMERIZACION RADICAL DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC.

| | |
|--|-----|
| Introducción. | 71 |
| 2.1. Métodos experimentales. | |
| 2.1.1. Purificación de reactivos. | 81 |
| 2.1.2. Preparación de complejos. | 81 |
| 2.1.3. Caracterización de complejos. | 83 |
| 2.1.4. Métodos de copolimerización. | 83 |
| 2.1.5. Caracterización de los copolímeros. | 84 |
| 2.2. Estudio por R.M.N. de la formación del complejo entre el acrilato de etilo y el cloruro de zinc. | 85 |
| 2.3. Copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc. | 101 |

CAPITULO III

ESTUDIO CINETICO DE LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE META- CRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC.

| | |
|--|-----|
| Introducción. | 118 |
| 3.1. Métodos experimentales. | 122 |
| 3.2. Estudio cinético de la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc. | 123 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| <u>RESUMEN GENERAL Y CONCLUSIONES</u> | 141 |
|---------------------------------------|-----|

| | |
|---------------------|-----|
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 147 |
|---------------------|-----|

INTRODUCCION

VI

El estudio de las reacciones de copolimerización presenta un gran interés, tanto desde un punto de vista científico como desde un punto de vista comercial. Científicamente, los datos obtenidos en las reacciones de copolimerización permiten conocer las reactividades relativas de radicales y monómeros y, comercialmente, muchos copolímeros tienen importantes aplicaciones.

El estudio cinético de las reacciones de copolimerización puede abordarse bajo dos puntos de vista diferentes: Deben conocerse, en primer lugar, los factores que afectan a la composición y a la estructura del copolímero y, en segundo lugar, aunque no menos importante, los factores que controlan la velocidad de copolimerización.

La estructura, composición y distribución de secuencias comonoméricas en una cadena copolimérica de alto peso molecular, depende fundamentalmente de la reactividad de cada uno de los monómeros frente a la de los extremos de cadena en crecimiento que soportan los radicales libres. Se ha comprobado para un gran número de sistemas que la reactividad de tales extremos de cadena depende principalmente de la naturaleza química de la unidad que soporta el radical activo, aunque existen numerosos ejemplos en los que unidades remotas, penúltimas, antepenúltimas, etc., ejercen una apreciable influencia sobre la reactividad del radical polimérico en crecimiento frente a los monómeros (1).

VII

Como en el caso de la homopolimerización radical, el consumo de monómeros se produce principalmente en la etapa de propagación, por lo que los factores que determinan la composición vienen descritos por las reacciones de propagación. La ecuación de composición instantánea de un copolímero fue descrita si multáneamente por Lewis y Mayo (2) y Alfrey y Goldfinger (3) y expresa matemáticamente la relación existente entre la concentración de los dos monómeros y las relaciones de reactividad de los mismos, que representan las relaciones entre las constantes de velocidad para la homopropagación y la propagación cruzada. Con el planteamiento de dicha ecuación y la determinación de los primeros valores de las relaciones de reactividad, quedó establecida la vía sistemática normalmente utilizada para el estudio de multitud de sistemas copoliméricos. La recopilación más completa de los valores de las relaciones de reactividad, hasta ahora estudiadas, es la realizada por Young (4).

Los estudios de composición de los copolímeros permiten obtener las relaciones de reactividad, las cuales fueron determinadas, en un principio, con el propósito de describir y clasificar las reactividades relativas de los monómeros frente a los radicales de ellos derivados y, asimismo, para poder prever las condiciones necesarias para obtener un copolímero de una determinada composición. Por otro lado, los valores de las relaciones de reactividad, junto con la composición monomérica en la alimentación, permiten realizar predicciones teóricas sobre la distribución de secuencias de las unidades comonoméricas en la cadena

VIII

polimérica y aunque dicha distribución sólo puede confirmarse mediante estudios químicos y/o espectroscópicos en casos favorables, dicha predicción teórica es importante ya que las propiedades de un copolímero son función, no sólo de la composición (copolímeros de la misma composición pueden tener propiedades muy diferentes dependiendo del modo de preparación) sino también de la distribución de unidades comonoméricas en la cadena copolimérica.

Aunque durante largo tiempo se ha pensado que los procesos de polimerización radical no se ven sensiblemente afectados por el medio en que transcurre la reacción, a partir de los años 60, se ha puesto de manifiesto que esta creencia general no era cierta.

Los valores de las relaciones de reactividad dependen de la estructura monomérica, del mecanismo de polimerización y de las condiciones de reacción, por tanto, la variación de las relaciones de reactividad de un determinado par monomérico copolimerizado por vía radical, solamente podrá lograrse modificando las condiciones de reacción. Así, por ejemplo, se había considerado, a pesar de no tener evidencias experimentales concretas, que la temperatura de polimerización no ejercía ningún efecto sobre los valores de las relaciones de reactividad, sin embargo en 1967 O'Driscoll (5) puso de manifiesto que en determinadas condiciones los valores de las relaciones de reactividad pueden estar influenciados por la temperatura a que se realiza la copolimerización. Por otro lado, los efectos del disolvente en que trans-

curre la copolimerización, no fueron tampoco tenidos en cuenta hasta los años 60 (6) (7) (8) a pesar de la existencia de pruebas suficientes que permitían afirmar que el carácter polar de los radicales y de los monómeros tiene, en muchos sistemas, una marcada influencia sobre la velocidad de reacción. En el año 1963, Imoto (9) (10) (11) puso de manifiesto que la homopolimerización y la copolimerización radical se ven sensiblemente afectadas cuando transcurren en presencia de un ácido de Lewis y posteriores estudios han permitido preparar copolímeros rigurosamente alternantes cuando se copolimeriza un monómero aceptor y un monómero donador en presencia de un ácido de Lewis apropiado (12) (13).

Teniendo en cuenta estos antecedentes en la presente Memoria se estudia el efecto que las condiciones de reacción ejercen sobre la copolimerización radical de metacrilato de metilo con acrilato de etilo. Las condiciones de reacción se han modificado variando la temperatura de reacción y efectuando la reacción en presencia de diferentes concentraciones de ácido de Lewis, que en nuestro caso fue cloruro de zinc.

En un primer Capítulo, mediante estudios de composición de los copolímeros obtenidos, se determinan las relaciones de reactividad del sistema en un intervalo de temperaturas comprendido entre 35 y 65 °C. Las pequeñas variaciones observadas en dichas relaciones de reactividad pueden atribuirse tanto a factores energéticos como a factores entrópicos. Teniendo en cuenta que las propiedades de un copolímero dependen no sólo de su composición, sino también de la distribución de secuencias y de

- X -

la homogeneidad química, se han realizado estudios sobre estos parámetros y los mismos se han relacionado con la temperatura de transición vítrea de los copolímeros obtenidos a 50 °C.

Los efectos de un ácido de Lewis presente en el medio de reacción, así como la influencia de la concentración del mismo a tres diferentes temperaturas sobre las relaciones de reactividad son descritos en un segundo Capítulo, llegándose a la conclusión de que las variaciones encontradas en las composiciones de los copolímeros son una consecuencia de las modificaciones que sufren las constantes de velocidad de homopropagación y propagación cruzada al realizar la copolimerización en presencia de cloruro de zinc.

Finalmente, en un tercer Capítulo, se analizan los efectos de la presencia del cloruro de zinc sobre la velocidad global de copolimerización en función de las composiciones molares en la alimentación.

La polimerización radical ha sido investigada sistemáticamente a partir de los años 30 y, lógicamente, en el transcurso de tan largo intervalo de tiempo se han producido períodos de relativo estancamiento y períodos de mayor actividad en el desarrollo de este área de la Ciencia Macromolecular. Los últimos años han sido testigos de una creciente actividad que ha dado lugar a importantes avances teóricos y prácticos a los que, las investigaciones descritas en esta Memoria, pretenden colaborar.

CAPITULO I

COPOLIMERIZACION RADICAL DE
METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO

INTRODUCCION

El metacrilato de metilo, junto con el estireno, son quizá, los monómeros más utilizados en los estudios de polimerización vinílica y puede afirmarse que los resultados obtenidos para ambos monómeros constituyen la base experimental de gran parte del desarrollo teórico y descriptivo de la homopolimerización y copolimerización radical.

Aunque el metacrilato de metilo se ha copolimerizado con un buen número de monómeros vinílicos, los estudios de copolimerización de metacrilato de metilo con acrilato de etilo son escasos. (4) debido principalmente al hecho de que la similitud estructural de los monómeros hace difícil el análisis de los copolímeros. En el caso concreto de la copolimerización de metacrilato de metilo con acrilato de etilo sólo está descrita en tres trabajos (14) (15) (16).

El análisis de la composición de los copolímeros permite obtener los valores de las relaciones de reactividad, que como es bien conocido determinan las velocidades relativas de adición de cada monómero a un radical determinado.

Las variaciones de las relaciones de reactividad al modificar la temperatura de polimerización estarán determinadas por las diferencias de energías de activación para la reacción de adición de los dos monómeros a un determinado radical y por las relaciones de sus respectivos factores de frecuencia. La diferen-

cia de energías de activación es normalmente pequeña (17) y los factores entrópicos se han despreciado en muchos casos, debido a que las entropías de polimerización presentan valores similares para la mayoría de los monómeros (18). Basándose en estas premisas O'Driscoll (18) ha derivado una expresión que muestra que los valores de las relaciones de reactividad tienden a la unidad al elevar la temperatura de polimerización. Sin embargo, posteriormente se ha demostrado que los factores entrópicos no pueden ser descartados a priori y que en muchos sistemas son estos factores los que gobiernan la polimerización (19) (20) (21) (22).

La ecuación de composición de un copolímero describe la relación instantánea existente entre la composición monomérica en la alimentación y la composición monomérica en el copolímero. En cualquier experimentación práctica, las velocidades relativas de consumo de cada uno de los monómeros serán diferentes, por lo que, para una conversión finita de monómeros a copolímero, tanto la composición en la alimentación como la composición en el copolímero variará con el tiempo de reacción, lo que puede dar lugar a la presencia de heterogeneidad química en el copolímero obtenido.

La evolución de la composición química de un copolímero con el tiempo de reacción puede determinarse integrando la ecuación de composición y han sido propuestos métodos gráficos (23) y métodos analíticos (24) que permiten predecir los valores promedios de la composición.

La heterogeneidad química de un copolímero afectará las propiedades del mismo, lo cual lógicamente tiene implicaciones de tipo industrial, por lo que, se han desarrollado numerosos métodos para su determinación experimental (25), así como métodos que permitan obtener copolímeros con composiciones químicas constantes (26) (27) (28).

En este Capítulo se estudia la copolimerización radical de metacrilato de metilo-acrilato de etilo, determinándose los valores de las relaciones de reactividad de los monómeros en función de la temperatura, lo que nos permite cuantificar los efectos energéticos y entrópicos sobre las reacciones de propagación. Por otro lado, y teniendo en cuenta que la relación de reactividad del metacrilato de metilo es muy superior a la relación de reactividad del acrilato de etilo, se determina la heterogeneidad química de los copolímeros. Finalmente mediante métodos estadísticos, se estudia la microestructura de la cadena polimérica. Todos estos resultados se relacionan con la temperatura de transición vítrea de los copolímeros obtenidos.

1.1. - METODOS EXPERIMENTALES

1.1.1. - PURIFICACIÓN DE REACTIVOS

a) Monómeros : Metacrilato de metilo (MMA) y Acrilato de etilo (AE).

Con objeto de eliminar el inhibidor, el metacrilato de metilo (MMA) (comercial), fue lavado repetidas veces con una solución de sosa (10%), y posteriormente con agua destilada siendo secado sobre cloruro cálcico anhidro. Seguidamente, el metacrilato de metilo fue destilado a vacío y la fracción central recogida, se destiló nuevamente en línea de alto vacío.

El acrilato de etilo (AE) (de síntesis), fue obtenido en el laboratorio, a través de una reacción de esterificación directa entre el ácido acrílico y el etanol catalizada por ácido sulfúrico, recogién^{do}se como producto de reacción una mezcla formada por alcohol, ester y agua.

La mezcla fue lavada repetidas veces con una solución de sosa (5%), con objeto de poder aislar el ester (acrilato de etilo) de los otros dos componentes de la mezcla, y seguidamente con agua destilada para eliminar las trazas de álcali. El acrilato de etilo fue secado sobre cloruro cálcico anhidro.

A continuación, el acrilato de etilo fue destilado a vacío y la fracción central, que destiló a 99,8 °C, recogida, se

destiló nuevamente en línea de alto vacío.

b) Iniciador : 2,2'- Azobisisobutironitrilo (AIBN)

Se utilizó en todas las experiencias 2,2'- Azobisisobutironitrilo (AIBN) (Fluka A.G.), recrystalizado varias veces en metanol. El AIBN así purificado se mantuvo a baja temperatura y protegido de la luz. El punto de fusión fue de 104 °C.

1.1.2. - MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN

La copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, se realizó en masa, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 35 y 65 °C, utilizando un 0,3% molar de AIBN con respecto a la concentración global de monómero, variando la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación desde un 20% a un 80%.

Las reacciones de copolimerización se efectuaron en ampollas de vidrio Pyrex, para lo cual se introdujo el volumen necesario para cada experiencia, de una solución de AIBN en acetona de concentración conocida, eliminándose a continuación el disolvente a vacío.

Posteriormente, se pipetearon en las ampollas los volúmenes necesarios de ambos monómeros, y se desgasificaron en lí

nea de alto vacío, por repetidos ciclos de congelación y descongelación.

Efectuadas estas operaciones, las ampollas se cerraron con un soplete de mano, siendo introducidas en un baño termostático con una precisión de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ a la temperatura deseada, durante periodos de tiempo determinados. Transcurrido el tiempo de polimerización, la mezcla de reacción fue diluida con cloroformo y los copolímeros fueron precipitados con metanol en frío, lavados y secados en una estufa de vacío a temperatura ambiente, hasta peso constante.

1.1.3. - CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

a) Composición de los copolímeros

La composición de los copolímeros se determinó mediante espectroscopía de R.M.N. Los espectros de los diferentes copolímeros se realizaron a temperatura ambiente, en un espectrómetro Varian EM-390 90MHz., utilizando soluciones al 5% (peso/volumen) de copolímero en cloroformo deuterado y tetrametilsilano (TMS), como compuesto de referencia interna.

b) Determinación de la temperatura de transición vítrea

Las temperaturas de transición vítrea fueron medidas

con un calorímetro diferencial Perkin - Elmer, modelo DSC-1B, calibrado previamente con materiales de referencia. Tanto las medidas como el calibrado se realizaron a velocidades de 8 y 16 °C/min. Las diferencias en los valores de T_g obtenidos a las dos velocidades de calentamiento fue menor de 1 °C.

c) Fraccionamiento

Se han fraccionado dos muestras de copolímeros obtenidos con composiciones en la alimentación 80:20 y 20:80 de metacrilato de metilo : acrilato de etilo.

Ambos fraccionamientos se realizaron por el método de precipitación, para lo cual las muestras se disolvieron en cloroformo a temperatura ambiente, con una relación de disolución de 1% en peso de copolímero / volumen de disolvente. La disolución se dejó durante 24 horas, con objeto de alcanzar la solubilidad total del producto, después de lo cual fue filtrada e introducida en un baño termostatzado a $25 \pm 0,05$ °C. Alcanzado el equilibrio térmico, se fue añadiendo gota a gota metanol (para el copolímero con composición en la alimentación de MMA:AE igual a 80:20) y n-hexano (para el copolímero con composición en la alimentación igual a 20:80) como precipitantes, manteniendo una agitación continua hasta que se llegó a una turbidez permanente.

La solución se calentó en el mismo termostato hasta obtener una solución transparente y se dejó enfriar lentamente hasta 25 °C.

Finalmente se mantuvo en reposo durante 24 horas. La fase precipitada en forma de gel, depositada en el fondo, se separó por cuidadosa decantación, se disolvió en cloroformo y se concentró a vacío. Una vez obtenida la primera fracción se siguió el mismo procedimiento para aislar las restantes fracciones, excepto la última que se aisló por evaporación total a vacío de la solución final.

Las fracciones obtenidas se mantuvieron en estufa de vacío a temperatura ambiente hasta obtener peso constante.

Las fracciones se caracterizaron mediante viscosimetría y espectroscopía de R.M.N. Las viscosidades intrínsecas de cada una de las fracciones obtenidas, fueron determinadas en benceno a $30 \pm 0,05$ °C efectuándose las medidas en un viscosímetro tipo Ubbelohde. Los espectros de R.M.N. de las diferentes fracciones fueron obtenidos de la forma descrita anteriormente.

1.2. - COPOLIMERIZACIÓN RADICAL DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO.

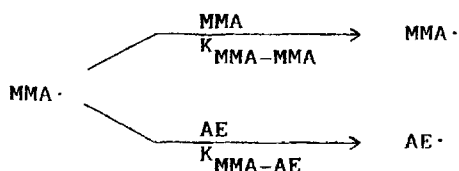
1.2.1. - TEORIA GENERAL DE LA COPOLIMERIZACION RADICAL

Las reacciones de copolimerización radical transcurren a través de las etapas fundamentales : Iniciación, Propagación y Terminación.

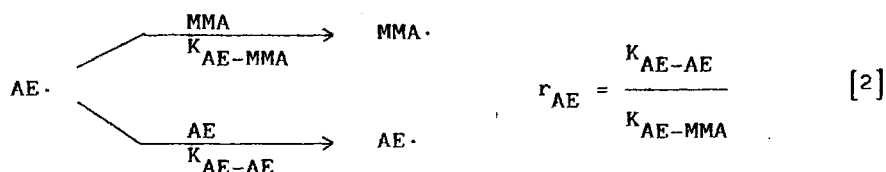
La etapa de iniciación comprende la creación de radicales primarios. En nuestro caso, la descomposición homolítica del iniciador produce radicales primarios, los cuales reaccionan con los monómeros formando radicales monoméricos capaces de continuar el crecimiento por la adición de nuevas unidades monoméricas en la etapa de propagación.

La etapa de propagación es el proceso más importante estableciéndose en esta etapa la composición del copolímero.

Cuando la reactividad de la cadena radicalica en crecimiento, está determinada solamente por la naturaleza de la unidad monomérica terminal que soporta el radical libre, la propagación de la cadena se produce a través de las reacciones siguientes :



$$r_{\text{MMA}} = \frac{K_{\text{MMA-MMA}}}{K_{\text{MMA-AE}}} \quad [1]$$



donde MMA· y AE· son los macrorradicales en crecimiento ;
 $\text{K}_{\text{MMA-MMA}}$, $\text{K}_{\text{MMA-AE}}$, $\text{K}_{\text{AE-MMA}}$ y $\text{K}_{\text{AE-AE}}$ son las constantes de velocidad de propagación en las que el primer subíndice indica la naturaleza del extremo radical en crecimiento y el segundo indica el tipo de monómero que se adiciona a la cadena ; r_{MMA} y r_{AE} son las relaciones de reactividad de los monómeros correspondientes y vienen expresadas, como se indica en el esquema cinético, por el cociente entre la constante de propagación para la adición de la molécula monomérica a un radical en crecimiento de su misma estructura y la constante de propagación para la adición de la molécula monomérica a un radical en crecimiento de diferente estructura.

Las velocidades de desaparición de los monómeros vienen dadas por :

$$- \frac{d[\text{MMA}]}{dt} = \text{K}_{\text{MMA-MMA}} [\text{MMA}\cdot] [\text{MMA}] + \text{K}_{\text{AE-MMA}} [\text{AE}\cdot] [\text{MMA}] \quad [3]$$

$$- \frac{d[\text{AE}]}{dt} = \text{K}_{\text{AE-AE}} [\text{AE}\cdot] [\text{AE}] + \text{K}_{\text{MMA-AE}} [\text{MMA}\cdot] [\text{AE}] \quad [4]$$

Dividiendo estas dos ecuaciones entre sí se obtiene la siguiente expresión

$$\frac{d[MMA]}{d[AE]} = \frac{K_{MMA-MMA} [MMA\cdot] [AE] + K_{AE-MMA} [AE\cdot] [MMA]}{K_{AE-AE} [AE\cdot] [AE] + K_{MMA-AE} [MMA\cdot] [AE]} \quad [5]$$

para poder eliminar las concentraciones de los radicales $MMA\cdot$ y $AE\cdot$ se supone que se cumplen las condiciones del estado estacionario, para la concentración de cada radical por separado. Las concentraciones de los radicales serán constantes cuando sus velocidades de interconversión sean iguales

$$K_{MMA-AE} [MMA\cdot] [AE] = K_{AE-MMA} [AE\cdot] [MMA] \quad [6]$$

Sustituyendo en la ecuación [5], una concentración radical cualquiera despejada de la ecuación [6], se obtiene

$$\frac{d[MMA]}{d[AE]} = \frac{r_{MMA} [MMA] + [AE]}{r_{AE} [AE] + [MMA]} \cdot \frac{[MMA]}{[AE]} \quad [7]$$

La ecuación [7], se conoce como ecuación de composición del copolímero (2) (29), y ha sido confirmada en numerosas investigaciones experimentales, habiéndose establecido los valores de las relaciones de reactividad para gran número de pares monoméricos.

Si se sustituyen las concentraciones por fracciones molares, de tal forma que sean F_{MMA} y F_{AE} las fracciones molares de los monómeros en la alimentación y f_{MMA} y f_{AE} las fracciones molares de metacrilato de metilo y acrilato de etilo en el copolímero, la ecuación de composición puede expresarse por

$$\frac{f_{MMA}}{f_{AE}} = \frac{F_{MMA}}{F_{AE}} \cdot \frac{r_{MMA} F_{MMA} + F_{AE}}{F_{MMA} + r_{AE} f_{AE}} \quad [8]$$

si se designa por f la relación f_{MMA}/f_{AE} y por F la relación F_{MMA}/F_{AE} , se llega a la ecuación de Fineman-Ross (30).

$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_{MMA} \frac{F^2}{f} - r_{AE} \quad [9]$$

La representación de $F/f (f-1)$ frente a F^2/f , da una recta de cuya pendiente se obtiene la relación de reactividad del metacrilato de metilo y de cuya ordenada en el origen se obtiene la relación de reactividad del acrilato de etilo.

1.2.2. - ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

La composición de los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, se ha obtenido a través de medidas espectroscópicas de R.M.N., utilizando el método de pesada para la determinación del área de las bandas correspondientes a los pro-

tones del grupo metoxílico ($-\text{OCH}_3$) de las unidades de metacrilato de metilo y de los protones ($-\text{OCH}_2-$) del grupo etoxílico de las unidades de acrilato de etilo del copolímero.

En la Figura 1, se muestra el espectro de R.M.N. de un copolímero metacrilato de metilo - acrilato de etilo. Entre 4,3 y 3,8 ppm. respecto del TMS aparece un grupo de bandas que corresponde a los protones $-\text{OCH}_2-$ del grupo etoxilo de las unidades de acrilato de etilo (14). El grupo de bandas que aparece entre 3,76 y 3,42 ppm. se ha asignado a la resonancia de los protones metoxílicos $-\text{OCH}_3$ de las unidades de metacrilato de metilo (14). Entre 2,5 y 1,6 ppm. aparecen una serie de bandas que corresponden a los protones metínicos $-\text{CH}-$ y metilénicos $-\text{CH}_2-$ de la espina dorsal del copolímero.

El grupo de bandas que aparece entre 1,4 y 1,1 ppm. se ha asignado a los grupos $-\text{CH}_3$ del grupo etoxilo, mientras que el grupo de bandas que aparece entre 1,1 - 0,7 ppm. corresponde a los protones α -metílicos de las unidades de metacrilato de metilo.

Para la determinación de la composición se tomó como base de cálculo el área de la banda de los protones metoxílicos $-\text{OCH}_3$ que aparece en el espectro centrada a 3,6 ppm. con respecto al TMS y el área de la banda correspondiente a los protones etoxílicos $-\text{OCH}_2$ que aparece centrada a 4,16 ppm. con respecto a la señal de referencia.

1/1

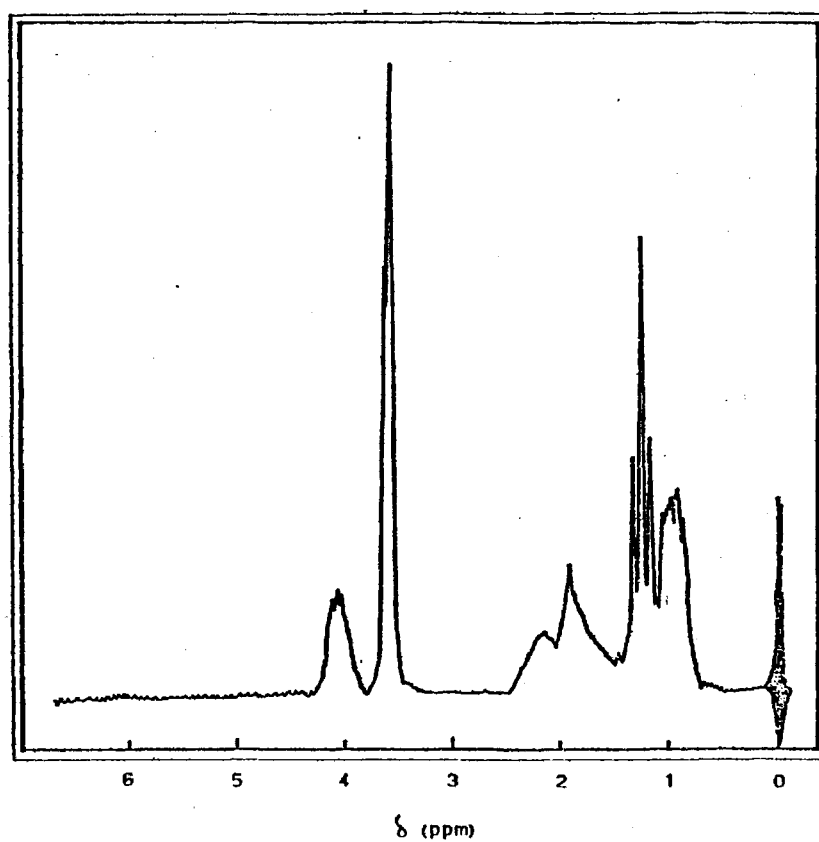


Fig. 1 - Espectro de RMN de un copolímero metacrilato de metilo - acrilato de etilo, en ausencia de cloruro de zinc.

El número de unidades de metacrilato de metilo incorporadas a la cadena polimérica será proporcional a $1/3$ del área (S_1) de los protones correspondientes al grupo $-\text{OCH}_3$.

Y del mismo modo el número de unidades de acrilato de etilo incorporadas a la cadena polimérica será proporcional a $1/2$ del área (S_2) de los protones $-\text{OCH}_2$ correspondientes al grupo etoxilo.

De esta forma es posible determinar con suficiente exactitud la composición de los copolímeros obtenidos.

1.2.3. - RELACIONES DE REACTIVIDAD

Los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo se obtuvieron en masa, a las temperaturas de 35, 50 y 65°C., variando las fracciones molares en la alimentación de cada uno de los monómeros desde un 20 a un 80%. La concentración de iniciador fue del 0,3% molar con respecto a la concentración global de monómeros y la conversión de monómeros a copolímeros se determinó gravimétricamente.

En la Tabla I, se muestra la composición de los copolímeros obtenida según se ha descrito previamente. Las relaciones de reactividad se han calculado a partir de los datos de composición utilizando la expresión de Fineman-Ross.

TABLA I

Fracciones molares de las unidades de metacrilato de metilo en los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo preparados en masa, a las temperaturas de 35, 50 y 65 °C.

| T °C | Alimentación F_{MMA} | Tiempo (min.) | Conversión % peso | Copolímero f_{MMA} |
|---------|---------------------------|------------------|----------------------|-------------------------|
| 35 | 0,80 | 150 | 3,28 | 0,90 |
| | 0,70 | 150 | 3,54 | 0,85 |
| | 0,60 | 150 | 3,32 | 0,80 |
| | 0,50 | 150 | 3,47 | 0,78 |
| | 0,40 | 150 | 3,58 | 0,71 |
| | 0,30 | 150 | 4,25 | 0,60 |
| | 0,20 | 150 | 5,25 | 0,47 |
| 50 | 0,80 | 60 | 7,91 | 0,89 |
| | 0,70 | 60 | 7,72 | 0,85 |
| | 0,60 | 60 | 7,87 | 0,79 |
| | 0,50 | 60 | 8,35 | 0,72 |
| | 0,40 | 60 | 8,26 | 0,69 |
| | 0,30 | 45 | 6,68 | 0,60 |
| | 0,20 | 45 | 9,36 | 0,46 |
| 65 | 0,80 | 8 | 4,16 | 0,89 |
| | 0,70 | 8 | 4,05 | 0,86 |
| | 0,60 | 8 | 4,42 | 0,82 |
| | 0,50 | 8 | 4,60 | 0,76 |
| | 0,40 | 8 | 7,39 | 0,69 |
| | 0,30 | 5 | 3,90 | 0,60 |
| | 0,20 | 5 | 4,73 | 0,46 |

En las Figuras 2, 3 y 4 se muestran los diagramas de Fineman-Ross obtenidos a diferentes temperaturas de polimerización. Las rectas obtenidas se ajustaron por mínimos cuadrados y los errores correspondientes se determinaron de las desviaciones standard en las pendientes y ordenadas en el origen.

Los valores obtenidos para las relaciones de reactividad se muestran en la Tabla II.

TABLA II

Valores de las relaciones de reactividad a diferentes temperaturas en la copolimerización en masa de Metacrilato de metilo-Acrilato de etilo.

| T (°C) | r_{MMA} | r_{AE} | $r_{MMA} \cdot r_{AE}$ |
|-----------|-----------------|-----------------|------------------------|
| 35 | $2,13 \pm 0,08$ | $0,11 \pm 0,06$ | 0,23 |
| 50 | $2,11 \pm 0,10$ | $0,14 \pm 0,04$ | 0,30 |
| 65 | $2,52 \pm 0,06$ | $0,16 \pm 0,04$ | 0,40 |

Las relaciones de reactividad son una medida de las reactividades relativas de los monómeros y sus correspondientes radicales.

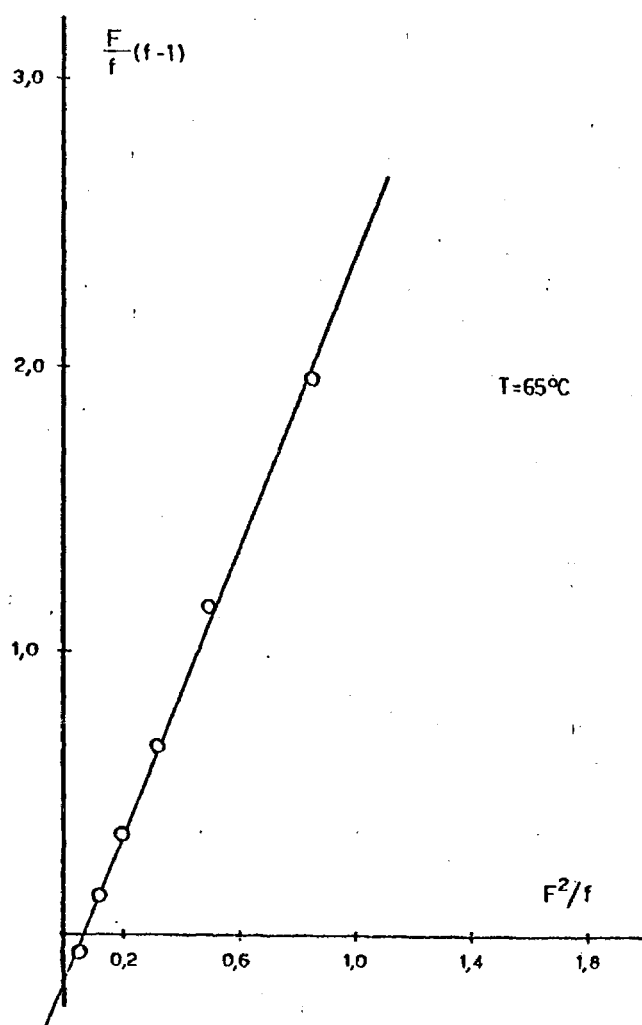


Fig. 2 - Diagrama de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, a la temperatura de $65 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

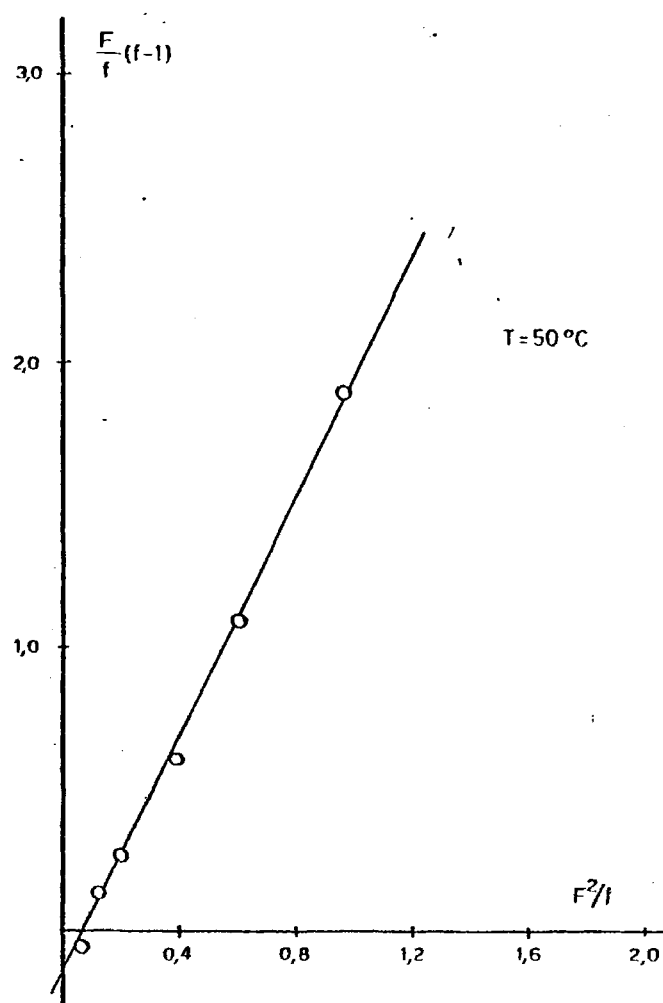


Fig. 3 - Diagrama de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, a la temperatura de $50 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

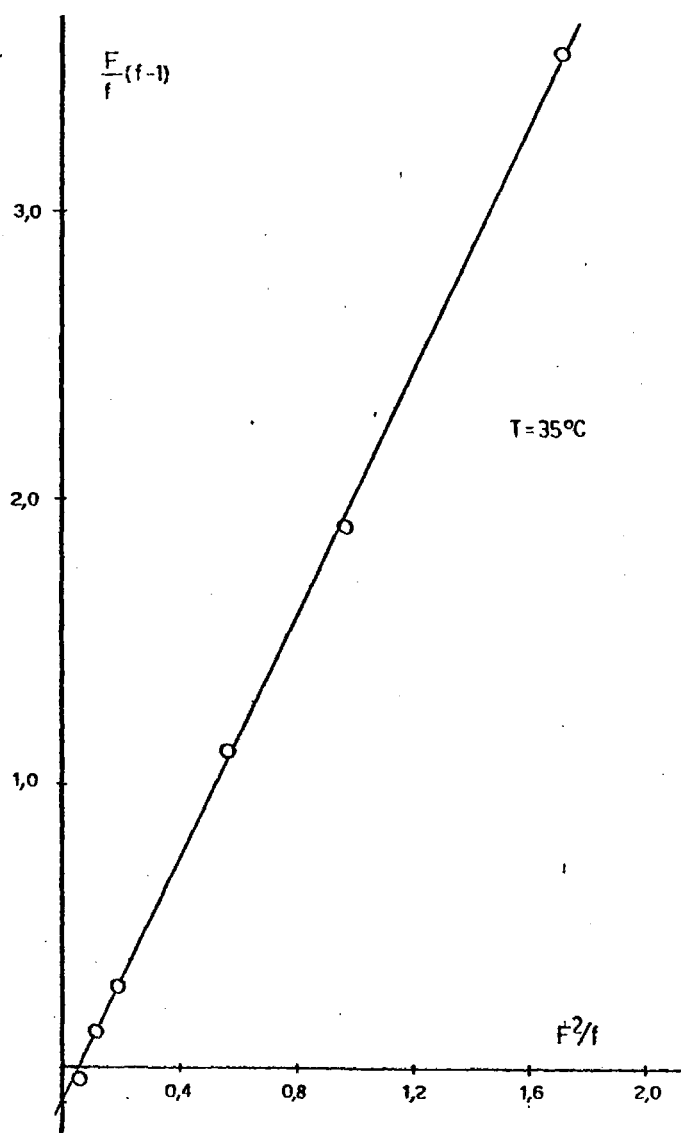


Fig. 4 - Diagrama de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, a la temperatura de $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

Los valores de las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo a cualquiera de las temperaturas estudiadas son superiores a la unidad, lo que nos indica que la constante de adición del metacrilato de metilo a una cadena en crecimiento cuya unidad final sea metacrilato de metilo es mayor que la constante de adición del acrilato de etilo a esa misma cadena en crecimiento, o dicho en otras palabras cuando un radical polimérico en crecimiento tiene como unidad terminal el metacrilato de metilo adiciona preferentemente una molécula de metacrilato de metilo.

Por el contrario, los valores de las relaciones de reactividad del acrilato de etilo son muy inferiores a la unidad, por lo que teniendo en cuenta el razonamiento anterior, un radical polimérico en crecimiento cuya unidad terminal sea acrilato de etilo adicionará preferentemente una molécula de metacrilato de metilo.

Como es sobradamente conocido (29) (31) (32), la reactividad de los monómeros y de los radicales en copolimerización está determinada por la naturaleza de los sustituyentes en el doble enlace olefínico. Estos sustituyentes influyen sobre la reactividad de tres formas: pueden activar el doble enlace haciendo el monómero más reactivo, pueden estabilizar por resonancia el radical resultante o pueden proporcionar un impedimento estérico.

De todos estos factores el que más afecta a la reactividad es la estabilización por resonancia, y experimentalmente

se ha comprobado que la constante de velocidad de propagación es tá más afectada por la estabilización por resonancia del radical que por la estabilización por resonancia del monómero. Así, por ejemplo, la velocidad de adición del radical polivinilacetato (que es un radical no estabilizado por resonancia) al doble enla ce es mucho mayor que la velocidad de adición del radical polies tirilo (radical estabilizado por resonancia) (32).

El metacrilato de metilo y el acrilato de etilo son dos monómeros aceptores que poseen un sustituyente capaz de estabili zar por resonancia el radical que de ellos deriva mediante conju gación con los electrones del grupo carbonilo. Sin embargo, el acrilato de etilo es mucho más reactivo que el metacrilato de me tilo, ya que experimentalmente se ha comprobado que la constante de velocidad para la reacción de propagación es mayor para los acrilatos que para los metacrilatos, lo cual ha sido atribuido a una estabilización adicional del radical metacrílico y/o a un im pedimento estérico en la reacción producido por la presencia del grupo -CH₃ en posición α .

1.2.4. - EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS RELACIONES DE REAC- TIVIDAD

Como ya se ha indicado en la copolimerización de un sistema binario las relaciones de reactividad están definidas por la relación existente entre las constantes de velocidad de

propagación de un radical con una molécula monomérica de su propia estructura (homopropagación) y de este mismo radical con una molécula monomérica de diferente estructura (propagación cruzada).

Los valores de las relaciones de reactividad para un determinado par de monómeros son función de :

1. La estructura de los monómeros utilizados.
2. El mecanismo por el que transcurre la polimerización.
3. Las condiciones de reacción.

Cuando la copolimerización de un determinado par monomérico transcurre por un mecanismo de polimerización radical sólo las variaciones de las condiciones de reacción darían lugar a cambios en las relaciones de reactividad.

Entre las condiciones que pueden variarse en una reacción se encuentra la temperatura. El efecto de la temperatura sobre las relaciones de reactividad no ha recibido mucha atención y de forma general se ha considerado despreciable, aunque esta suposición no está basada en hechos experimentales concretos (33).

Como hemos citado anteriormente, las relaciones de reactividad representan una relación de constantes de velocidad y teniendo en cuenta la expresión de Arrhenius pueden expresarse por:

$$r_1 = \frac{A_{11} \cdot e^{-E_{11}/RT}}{A_{12} \cdot e^{-E_{12}/RT}} \quad r_2 = \frac{A_{22} \cdot e^{-E_{22}/RT}}{A_{21} \cdot e^{-E_{21}/RT}} \quad [10]$$

en donde r , A y E representan las relaciones de reactividad, factor de frecuencia y energía de activación y los subíndices 1 y 2 representan el monómero 1, y el monómero 2, respectivamente.

La expresión [10] se transforma fácilmente en

$$\begin{aligned} \ln r_1 &= \ln \frac{A_{11}}{A_{12}} - \frac{E_{11}-E_{12}}{RT} \\ \ln r_2 &= \ln \frac{A_{22}}{A_{21}} - \frac{E_{22}-E_{21}}{RT} \end{aligned} \quad [11]$$

lo que nos permite calcular la relación entre los factores de frecuencia y la diferencia de energías de activación entre las reacciones de homopropagación y propagación cruzada.

Las relaciones de reactividad se pueden expresar en función de parámetros termodinámicos, transformándose la expresión [10] en

$$\ln r_1 = \frac{S_{11}^\ddagger - S_{12}^\ddagger}{R} - \frac{H_{11}^\ddagger - H_{12}^\ddagger}{RT} \quad [12]$$

ecuación que nos permite conocer las diferencias de entropía y entalpía de activación entre las constantes de homopropagación y propagación cruzada.

La influencia de la temperatura sobre las relaciones de reactividad, ha sido estudiada teóricamente por O'Driscoll

(18), el cual basándose en el hecho experimental de que las entropías de polimerización son aproximadamente iguales, supone que las entropías de activación son casi iguales para las reacciones de homopropagación y propagación cruzada, con lo cual la expresión [11] queda reducida a

$$\ln r_1 = - \frac{(E_{11} - E_{12})}{RT} \quad [13]$$

la cual puede transformarse en

$$\frac{d \ln r_1}{d 1/T} = T \ln r_1 \quad [14]$$

La ecuación [14] predice que una relación de reactividad mayor que la unidad disminuirá al aumentar la temperatura de polimerización y que una relación de reactividad menor que la undad aumentará al aumentar la temperatura de polimerización. Las relaciones de reactividad se aproximan a la unidad a medida que la temperatura de reacción aumenta dando lugar, por tanto a una mayor tendencia a la disposición al azar de los monómeros en la cadena polimérica. Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre las relaciones de reactividad solamente será apreciable experimentalmente para valores muy grandes (superiores a 10) o muy pequeños (inferiores a 0,1) (18).

En la Tabla II, se muestran las variaciones de las relaciones de reactividad con la temperatura de reacción para el

sistema de copolimerización metacrilato de metilo - acrilato de etilo.

Como puede observarse en dicha Tabla, ambas relaciones de reactividad experimentan pequeñas variaciones con la temperatura de polimerización. Las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo presentan valores superiores a la unidad ; su variación con la temperatura no es uniforme y sus valores no siguen las predicciones teóricas de O'Driscoll (18). Las relaciones de reactividad del acrilato de etilo presentan valores inferiores a la unidad y siguen las predicciones teóricas de O'Driscoll (18) aumentando su valor al hacerle la temperatura de polimerización.

Los diagramas de Arrhenius para las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo se muestran en la Figura 5. Como puede observarse, se obtienen dos líneas rectas cuyas pendientes permiten determinar las diferencias de energía de activación entre las reacciones de homopropagación y propagación cruzada y cuyas ordenadas en el origen permiten calcular la relación de factores de frecuencia entre las reacciones de homopropagación y propagación cruzada.

Los resultados obtenidos junto con los valores de las diferencias de entropías en el estado de activación, calculado a partir de la ecuación [12] se muestran en la Tabla III.

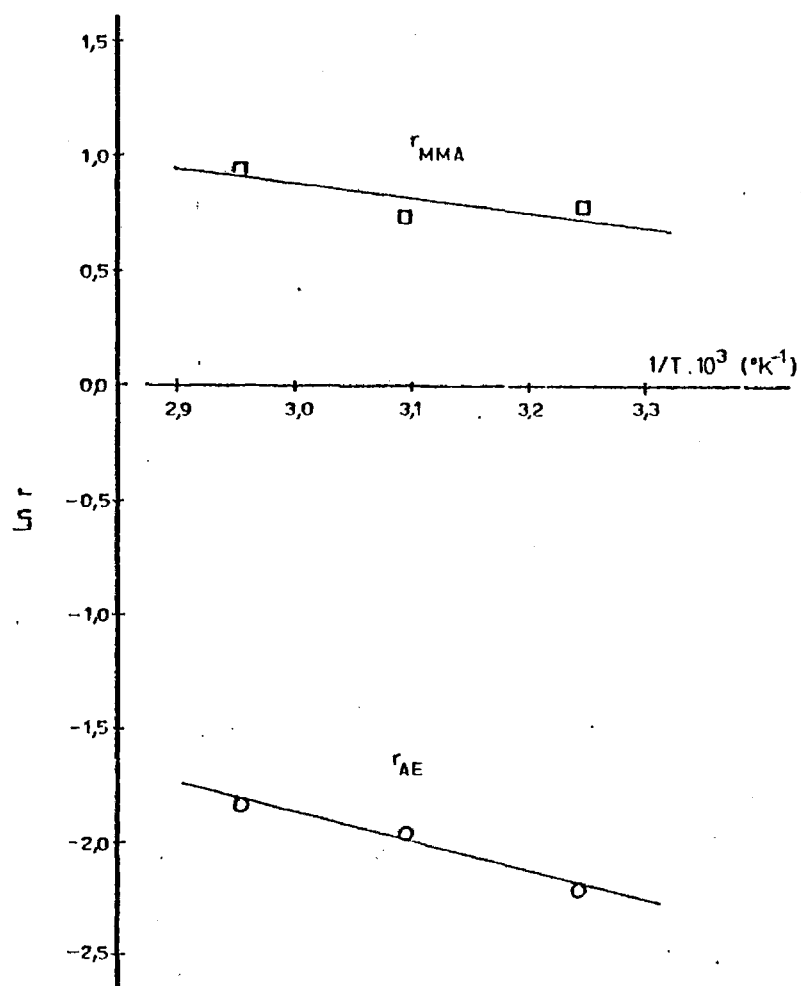


Fig. 5 - Diagramas de Arrhenius para el sistema metacrilato de metilo (MMA) - acrilato de etilo (AE).

TABLA III

Parámetros de Arrhenius y Entropías de Activación para la copolimerización radical de metacrilato de metilo-acrilato de etilo.

| Monómeros | $E_{1i}-E_{1j}$ (KJmol^{-1}) | $\frac{A_{1i}}{A_{1j}}$ | $S_{1i}^\ddagger-S_{1j}^\ddagger$ ($\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) |
|-----------|---|-------------------------|---|
| MMA | 4,75 | 13,24 | 21,47 |
| AE | 10,83 | 7,69 | 16,95 |

Como puede observarse, las diferencias de energía de activación favorecen la propagación cruzada para ambos radicales, sin embargo los valores de las diferencias de energías de activación son mayores para el radical acrilato de etilo, lo cual parece indicar que la reacción de propagación cruzada del acrilato de etilo con el monómero metacrilato de metilo está más favorecida que la propagación cruzada del radical metacrilato de metilo con el monómero acrilato de etilo.

Tanto los valores de las relaciones de los factores de frecuencia, como las diferencias de los valores entrópicos indican que las reacciones de homopropagación para ambos radicales, están favorecidas. Sin embargo, dichos valores son mayores para el radical metacrilato de metilo que para el radical acrilato de

etilo, lo cual nos indica que en este sistema está más favorecida la homopropagación del radical metacrílico.

En nuestro sistema de copolimerización metacrilato de metilo - acrilato de etilo, los factores entrópicos no pueden ser descartados, ya que juegan un importante papel en la reacción y debido a su influencia las relaciones de reactividad del metacrilato se desvían de las predicciones teóricas de O'Driscoll (18).

Los resultados deducidos a partir de la ecuación de Arrhenius concuerdan con los deducidos anteriormente a partir de los valores de las relaciones de reactividad ya que aunque energéticamente se favorecen las reacciones de propagación cruzada de ambos radicales está mucho más favorecida la reacción de propagación cruzada del radical acrilato de etilo. Por otro lado, aunque entrópicamente se favorece la homopropagación de ambos radicales está mucho más favorecida la reacción de homopropagación del metacrilato de metilo.

Estos hechos, dan lugar a una incorporación preferente del metacrilato de metilo en la cadena polimérica y explica las acusadas diferencias existentes entre las relaciones de reactividad de ambos monómeros.

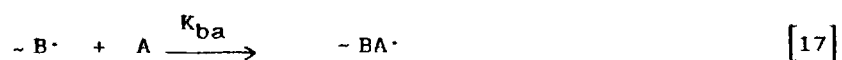
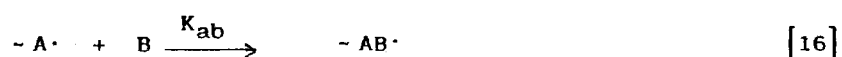
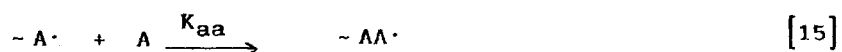
Comportamientos similares se han observado en los sistemas de copolimerización metacrilato de 2-hidroxietilo con acrilatos (19) y con metacrilatos (20), en donde las relaciones de reactividad del metacrilato de 2-hidroxietilo son mayores que la

unidad y crecen al aumentar la temperatura.

Barson (21) (22) estudia la influencia de la temperatura sobre las relaciones de reactividad del estireno, al copolimerizar este monómero con derivados del ácido cinámico. Las relaciones de reactividad del estireno son mayores que la unidad y presentan valores crecientes al aumentar la temperatura. En los casos citados, las predicciones teóricas de O'Driscoll (18), no se cumplen debido a que en dichas predicciones no se considera la influencia de los factores entrópicos, factores que no pueden descartarse de forma generalizada.

1.3. - DISTRIBUCIÓN DE SECUENCIAS EN COPOLÍMEROS

En una copolimerización, las distintas posibilidades de formación de secuencias se establece en la etapa de propagación (29). Si solamente consideramos el efecto terminal, la cadena polimérica en crecimiento sólo está influida por la naturaleza de la unidad que soporta el radical activo; la etapa de propagación presenta el siguiente esquema cinético



De acuerdo con la teoría estadística clásica (35) (36), la probabilidad de que exista una diada alternante AB, viene dada por la ecuación

$$P(AB) = P(A) \cdot P_{ab} \quad [19]$$

siendo $P(A)$ la probabilidad de existencia de la unidad A y P_{ab} la probabilidad condicional de que el monómero B se adicione al

radical polimérico cuyo extremo en crecimiento sea A. De acuerdo con esta última definición y teniendo en cuenta el esquema cinético expuesto, la probabilidad condicional se puede expresar por :

$$P_{ab} = \frac{K_{ab} [A\cdot] [B]}{K_{aa} [A\cdot] [A] + K_{ab} [A\cdot] [B]} \quad [20]$$

Dividiendo numerador y denominador entre el numerador se obtiene

$$P_{ab} = \frac{1}{1 + r_a x} \quad [21]$$

donde

$$r = \frac{K_{aa}}{K_{ab}} \quad y \quad x = \frac{[A]}{[B]}$$

Las probabilidades condicionales P_{aa} , P_{ba} y P_{bb} se deducen de forma similar obteniéndose :

$$P_{aa} = 1 - P_{ab} \quad [22]$$

$$P_{ba} = \frac{1}{1 + r_b/x} \quad [23]$$

en donde

$$r_b = \frac{k_{bb}}{k_{ba}} \quad y \quad x = \frac{[A]}{[B]}$$

$$P_{bb} = 1 - P_{ba} \quad [24]$$

Admitiendo el principio de reversibilidad de secuencias, es decir que la probabilidad de encontrar una secuencia cualquiera formada por unidades monoméricas en un cierto orden es igual a la probabilidad de encontrar una secuencia formada por las mismas unidades pero agrupadas en orden inverso, es fácil deducir que

$$P(A) \cdot P_{ab} = P(B) \cdot P_{ba} \quad [25]$$

Combinando la ecuación [25] con las ecuaciones [21] y [23] se deduce fácilmente la ecuación de copolimerización para el modelo terminal (34)

$$\frac{P(A)}{P(B)} = \frac{1 + r_a x}{1 + r_b/x} \quad [26]$$

Para describir la distribución de secuencias en los co polímeros, se han definido una serie de funciones y parámetros como son :

- "R", llamado "run number" por Harwood (35) o número de alternancias AB o BA por cada cien unidades monoméricas, cuyo valor viene dado por la expresión

$$\text{"R"} = \frac{200}{r_A x + 2 + r_B/x} \quad [27]$$

- Las longitudes de secuencia promedio en número (\bar{I}_n) y en peso (\bar{I}_w) de cada monómero ; las funciones de distribución promedio en número (N) y en peso (W) de secuencias de longitud \underline{n} de un determinado monómero. Estas funciones se pueden expresar por las siguientes ecuaciones en función de las probabilidades condicionales según se ha descrito en la bibliografía (36).

$$\bar{I}_n(A) = \frac{1}{P_{ab}} \quad [28]$$

$$\bar{I}_w(A) = 1 + 2(1 - P_{ab})P_{ab} \quad [29]$$

$$N_A(n) = P_{aa}^{n-1} P_{ab} \quad [30]$$

$$W_A(n) = n P_{aa}^{n-1} P_{ab}^2 \quad [31]$$

Análogas ecuaciones se pueden deducir para el monómero

B.

La distribución de secuencias de los copolímeros de me

tacrilato de metilo - acrilato de etilo ha sido determinada a partir de las relaciones de reactividad de los monómeros considerando la teoría clásica de probabilidades (35) (36).

En todos los copolímeros se han calculado los siguientes parámetros estadísticos : longitudes de secuencia de metacrilato de metilo (A) promedio en número ($\bar{l}_n(A)$), "R" o "run number" de Harwood (35) y la función de distribución promedio en peso de secuencias de metacrilato de metilo (A) de longitud n , $w_A(n)$.

En primer lugar, se han estudiado los parámetros estadísticos en función de la relación molar de monómeros para los copolímeros obtenidos a 50 °C.

En la Tabla IV, se recogen los valores de "R" y $\bar{l}_n(A)$. Las variaciones de "R" con la relación molar de monómeros (x) en el intervalo estudiado no son excesivamente elevadas, salvo para valores grandes de x (composiciones ricas en metacrilato de metilo).

$\bar{l}_n(A)$ toma valores decrecientes a medida que aumenta la fracción molar de acrilato de etilo en la alimentación, aproximándose a la unidad para valores pequeños x (composiciones ricas en acrilato de etilo).

Las funciones de distribución promedio en peso de secuencias de metacrilato de metilo de longitud n en función de las longitudes de secuencias n , se representan en la Figura 6. El máximo de las curvas es más nítido y se desplaza hacia valores de

TABLA IV

Parámetros estadísticos de la copolimerización radical de metacrilato de metilo (A) - acrilato de etilo (B) a 50 °C en masa.

| $x = \frac{F_A}{F_B}$ | P_{aa} | "R" | $\bar{I}_n A$ |
|-----------------------|----------|-----|---------------|
| 4,000 | 0,894 | 19 | 9,44 |
| 2,333 | 0,831 | 28 | 5,92 |
| 1,500 | 0,760 | 50 | 4,16 |
| 1,000 | 0,678 | 47 | 3,11 |
| 0,667 | 0,585 | 55 | 2,41 |
| 0,428 | 0,475 | 61 | 1,90 |
| 0,250 | 0,345 | 64 | 1,53 |

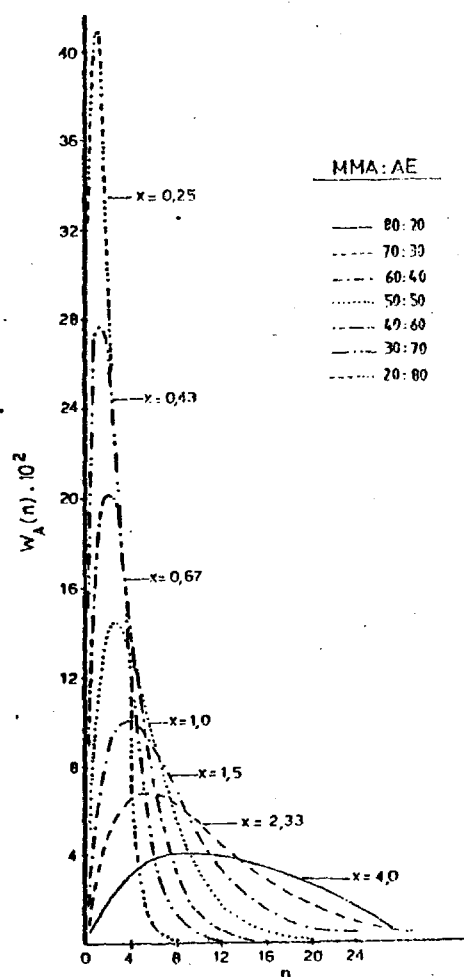


Fig. 6 - Funciones de distribución promedio en peso $W_A(n)$ de secuencias de metacrilato de metilo (A) en los copolímeros preparados en masa para relaciones molares en la alimentación comprendidas entre un 80 y 20% de MMA, a la Temperatura de 50 °C.

n más bajos cuanto menor es el valor de x (mayor contenido de acrilato de etilo).

Para la relación molar $x = 4$, es decir, con un elevado contenido de metacrilato de metilo en la mezcla inicial de monómeros (80%), se obtiene una curva de distribución muy amplia, con un máximo mal definido y con un gran contenido de secuencias largas de metacrilato de metilo (superiores a 10 unidades); sin embargo a medida que disminuye el contenido de metacrilato de metilo en la alimentación el número de secuencias de MMA superiores a 10 unidades va siendo cada vez menor y es prácticamente despreciable para los copolímeros con contenidos de acrilato de etilo superiores al 60%.

Como hemos visto anteriormente la distribución de secuencias a bajas conversiones viene condicionada por la fracción molar de monómeros en la alimentación y por los valores de las relaciones de reactividad. Teniendo en cuenta las pequeñas variaciones de reactividad con la temperatura, los copolímeros obtenidos a 35 y 65 °C tendrán una distribución de secuencias similar a la que presentan los copolímeros obtenidos a 50 °C. Como de ejemplo en la Tabla V, se muestran los parámetros estadísticos de los copolímeros metacrilato de metilo - acrilato de etilo obtenidos para una misma composición (50:50 = MMA:AE) y a temperaturas de 35, 50 y 65 °C. Como puede observarse, las variaciones de "R" y la longitud de secuencia promedio en número con la temperatura son muy pequeñas.

TABLA V

Parámetros estadísticos de la copolimerización radical
de metacrilato de metilo (A) - acrilato de etilo (B),
en masa a las temperaturas de 35, 50 y 65 °C.

| Temperatura | $x = \frac{F_A}{F_B}$ | $\bar{l}_n (A)$ | "R" |
|-------------|-----------------------|-----------------|-----|
| 35 | 1,00 | 3,20 | 47 |
| 50 | 1,00 | 3,11 | 47 |
| 65 | 1,00 | 3,52 | 42 |

En la Figura 7, se muestran las distribuciones promedio en peso de secuencias de metacrilato de metilo de longitud \bar{n} en función de la longitud de secuencias n . Como puede observarse las curvas de distribución son prácticamente iguales, presentan un máximo marcado para valores de \bar{n} alrededor de 3, siendo algo más intenso para los copolímeros obtenidos a 35 y 50 °C. Por otro lado se observa que la probabilidad de formación de secuencias de metacrilato de metilo superiores a 16 unidades es prácticamente nula, siendo similares para todas las temperaturas.

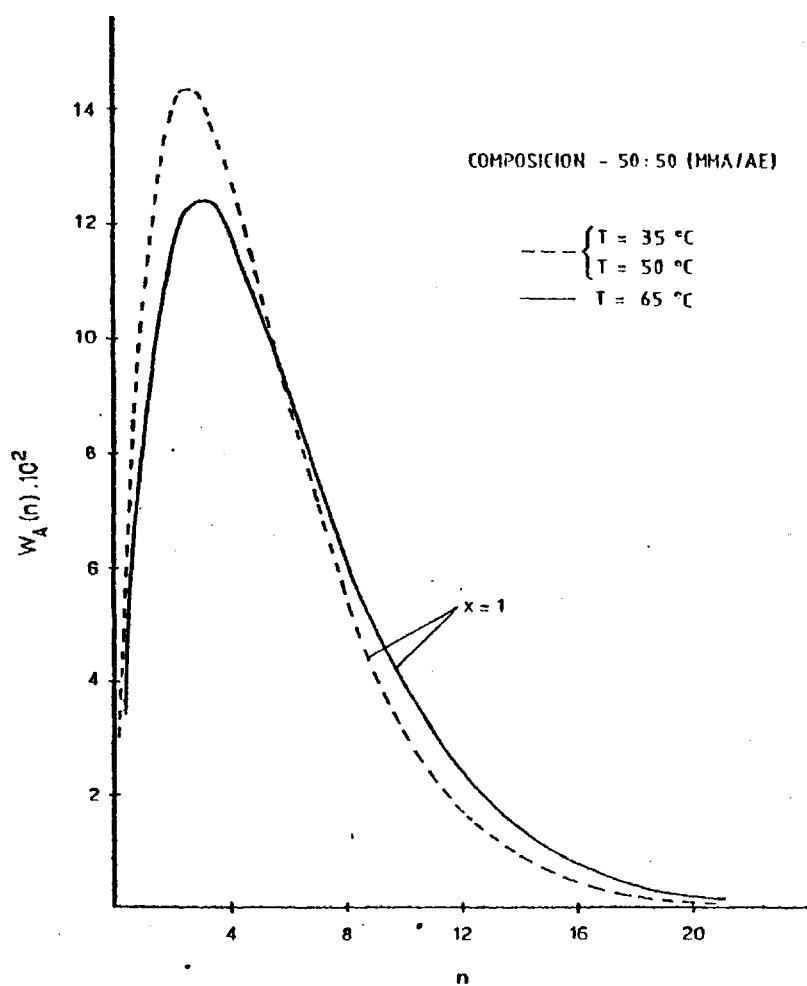


Fig. 7 - Funciones de distribución promedio en peso $w_A(n)$ de secuencias de metacrilato de metilo (A) en los copolímeros preparados en masa, para una misma relación molar en la alimentación a temperaturas de 35, 50 y 65 °C.

1.4. - FRACCIONAMIENTO DE LOS COPOLIMEROS DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO

La heterogeneidad en un homopolímero es consecuencia de la distribución de pesos moleculares. En un copolímero además de la heterogeneidad de tamaños moleculares, puede existir heterogeneidad de composición química e incluso un copolímero con igual composición química puede presentar heterogeneidad en el agrupamiento de cada uno de los monómeros en la cadena polimérica.

La determinación de tamaños moleculares puede realizarse por diversas técnicas (37), una de las cuales es el fraccionamiento, el cual puede llevarse a cabo por cualquiera de los métodos de solubilidad conocidos.

El fundamento teórico reside en la separación de fases y en la distribución de las especies poliméricas dentro de estas fases ya que las moléculas pequeñas poseen una mayor solubilidad que las moléculas más grandes en un mismo líquido.

La solubilidad de una sustancia químicamente homogénea depende únicamente del peso molecular. En el caso de una sustancia heterogénea la solubilidad depende no sólo del peso molecular, sino también de la composición y de la distribución de unidades monoméricas a lo largo de la cadena polimérica. Debido a estos hechos durante el fraccionamiento de un compuesto química-

mente heterogéneo puede existir una superposición de fracciones a la que contribuyen el peso molecular y la estructura química.

La solubilidad es también función de la temperatura y de la naturaleza del sistema disolvente-precipitante utilizado. En general estos parámetros tendrán diferente influencia en la solubilidad de un compuesto macromolecular con pesos moleculares diferentes y/o con composiciones químicas diferentes por lo que, los resultados del fraccionamiento de un compuesto heterogéneo dependen fuertemente de las condiciones elegidas.

Diversos autores, entre ellos Teramachi (38) y Juraničová (39), han descrito métodos que permiten elegir de forma adecuada el sistema disolvente-precipitante a utilizar.

Teramachi y colaboradores (38) muestran que las condiciones de separación de fases de un copolímero están dadas por la siguiente ecuación

$$\frac{v'_{\gamma\alpha}}{v_{\gamma\alpha}} = \exp \left\{ \gamma (\sigma + K \alpha) \right\} \quad [32]$$

donde γ es el grado de polimerización, α es la composición química, $v'_{\gamma\alpha}$ y $v_{\gamma\alpha}$ son las fracciones de volumen de un componente ($\gamma\alpha$) en las fases precipitada y sobrenadante, σ es un parámetro de fraccionamiento y K está dada por

$$K = (v'_p - v_p) (\chi_A - \chi_B) \quad [33]$$

en donde v_p' y v_p son fracciones de volumen del copolímero en sus respectivas fases y χ_A y χ_B son los parámetros de interacción del disolvente con las unidades monoméricas A y B.

Si $K = 0$, los parámetros de interacción χ_A y χ_B serán muy similares, y las separaciones de fases de un copolímero serán sensibles a cambios en los pesos moleculares. Por el contrario, si $K \neq 0$, las diferencias de los parámetros de interacción de los disolventes con las unidades monoméricas χ_A y χ_B serán grandes y la separación de fases de un copolímero será sensible a cambios en la composición química.

Juranicova y colaboradores (39), basándose en los trabajos de Elías (40) (41), han descrito un método para la selección del sistema disolvente-precipitante a partir de las determinaciones de solubilidad de los correspondientes homopolímeros. El método consiste en la determinación del punto de turbidez de cada uno de los homopolímeros en un sistema disolvente-precipitante.

Si ϕ es la fracción de volumen de precipitante en el punto de turbidez, y si este valor se considera como una medida de la solubilidad de un polímero dado en una mezcla de disolvente-precipitante, ϕ puede expresarse

$$\lg \phi = \lg \phi_{\text{crit.}} - K \lg [P] \quad [34]$$

donde $[P]$ es la concentración molar del polímero en el sistema y $\phi_{\text{crit.}}$ y K son constantes para un determinado sistema a una determinada temperatura.

La fracción de volumen crítico $\phi_{crit.}$ puede obtenerse por extrapolación de la fracción de volumen de precipitante a 100% de concentración de polímero.

Juranicova y colaboradores (39) han señalado que si se desea fraccionar un copolímero mediante pesos moleculares deben seleccionarse sistemas disolvente-precipitante que presenten valores de $\phi_{crit.}$ tan próximos como sea posible para los dos homopolímeros. Por el contrario, si se desea fraccionar un copolímero mediante composición química los valores de $\phi_{crit.}$ deberán ser tan alejados como sea posible.

En nuestro caso hemos realizado los fraccionamientos de los copolímeros $Cop_{MMA-AE}^{80:20}$ (obtenido con una fracción molar en la alimentación de un 80% de metacrilato de metilo) y de $Cop_{MMA-AE}^{20:80}$ (obtenido con una fracción molar en la alimentación de 20% de metacrilato de metilo).

La elección del sistema disolvente-precipitante se ha realizado a 25 °C según el método descrito por Juranicova y colaboradores (39). Los pares disolventes - precipitantes considerados fueron : cloroformo - metanol, cloroformo - hexano y benceno - metanol.

Las fracciones de volumen crítico $\phi_{crit.}$ para los homopolímeros de metacrilato de metilo y acrilato de etilo, se obtuvieron a partir de la ecuación [34]. En la Figura 8, se muestran los diagramas obtenidos al representar los logaritmos de las fracciones de volumen de precipitante en el punto de turbidez ϕ frente

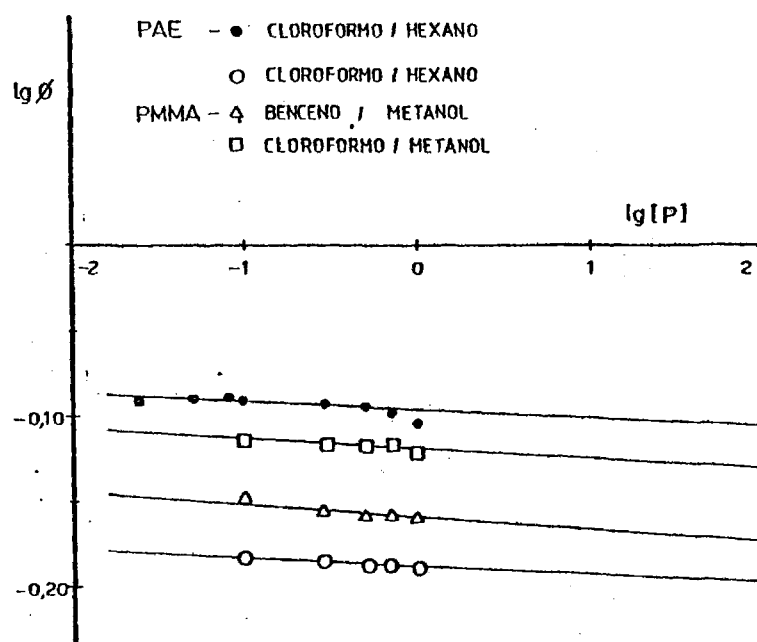


Fig. 8 - Dependencia del $\lg \phi$ con el $\lg |P|$ en los sistemas polimetacrilato de metilo-cloroformo-hexano (○); polimetacrilato de metilo-benceno-hexano (△); polimetacrilato-cloroformo-metanol (□) y poliacrilato de etilo-cloroformo-hexano (●).

te a los logaritmos de la concentración de polímero $[P]$. Por extrapolación de la fracción de volumen de precipitante a 100% de concentración de polímero, se obtienen las fracciones de volumen críticos $\phi_{crit.}$ ($\phi_{crit.}$ PMMA para el polimetacrilato de metilo y $\phi_{crit.}$ PAE para el poliacrilato de etilo) cuyos valores se encuentran recogidos en la Tabla VI

TABLA VI

Fracciones de volumen críticas ($\phi_{crit.}$) correspondientes al polimetacrilato de metilo y poliacrilato de etilo para cada uno de los sistemas disolvente-precipitante considerados.

| Disolvente | Precipitante | $\phi_{crit.}$ PMMA | $\phi_{crit.}$ PAE |
|------------|--------------|---------------------|--------------------|
| Cloroformo | Hexano | 0,637 | 0,785 |
| Cloroformo | Metanol | 0,741 | - |
| Benceno | Metanol | 0,671 | - |

El metanol es un buen disolvente del poliacrilato de etilo, por lo que el valor de $\phi_{crit.}$ PAE difiere considerablemente del $\phi_{crit.}$ PMMA en los sistemas cloroformo-metanol o benceno-metanol y cualquiera de estos sistemas puede servir para separar el copolímero según su composición química.

Por otro lado, si consideramos el método propuesto por Teramachi (38) las diferencias en los parámetros de solubilidad son lo suficientemente grandes para separar el copolímero según su composición química.

El copolímero obtenido con fracciones molares en la alimentación 80:20 MMA-AE ha sido fraccionado a 25 °C con el sistema cloroformo-metanol. Este sistema, o el formado por benceno-metanol no ha podido utilizarse para el copolímero obtenido con fracciones molares en la alimentación 20:80 MMA-AE ya que dicho copolímero es soluble en ambos sistemas. El fraccionamiento de este copolímero se ha realizado a 25 °C, utilizando el sistema cloroformo-hexano, a pesar de que las diferencias de $\phi_{crit.}$ no son muy marcadas.

Los resultados se encuentran en las Tablas VII y VIII. Como puede observarse, cada una de las fracciones, independientemente de la muestra elegida, presentan aproximadamente la misma composición que la muestra sin fraccionar, variando únicamente su peso molecular.

Para determinar la heterogeneidad química se ha seguido el método que Cantow y Fuchs (42), han desarrollado para expresar la heterogeneidad química promedio y la relación de partición química. En el caso de un copolímero formado por los monómeros A y B, los valores promedio en peso de la composición \bar{E}_w^A y \bar{E}_w^B se definen por

47

TABLA VII

80:20
Fraccionamiento de Cop_{MMA/AE}
Sistema Cloroformo - Metanol. T^a 25 °C.

| Muestra | Composición f _{MMA} | % Peso | η int |
|----------------|---------------------------------|--------|---------------|
| Sin fraccionar | 0,91 | - | 153 |
| M-2 | 0,90 | 12,27 | 281 |
| M-3 | 0,89 | 21,04 | 202 |
| M-4 | 0,91 | 20,69 | 172 |
| M-5 | 0,91 | 8,80 | 131 |
| M-6 | 0,91 | 10,14 | 109 |
| M-7 | 0,93 | 8,05 | 96 |
| M-8 | 0,91 | 4,86 | 83 |
| M-9 | 0,91 | 5,33 | 69 |
| M-9' | 0,89 | 8,80 | 45 |

50

TABLA VIII

Fraccionamiento de Cop^{20:80}_{MMA/AE}.

Sistema Cloroformo - Hexano. T^a 25 °C.

| Muestra | Composición f _{MMA} | % Peso | [η] int. |
|----------------|---------------------------------|--------|--------------------|
| Sin fraccionar | 0,52 | - | 294 |
| F-1 | 0,53 | 18,27 | 418 |
| F-2 | 0,52 | 34,52 | 282 |
| F-3 | 0,51 | 13,14 | 227 |
| F-4 | 0,50 | 10,30 | 189 |
| F-5 | 0,49 | 17,32 | 148 |
| F-6 | 0,50 | 6,41 | 91 |

$$\bar{E}_w^A = \frac{\sum w_i E_i^A}{w_i} \quad [35]$$

$$\bar{E}_w^B = \frac{\sum w_i E_i^B}{w_i} \quad [36]$$

donde w_i es la fracción en peso de la fracción i y E_i^A y E_i^B representan la cantidad de componente A y B en cada fracción. Si E_i^A se expresa como fracción de 1, el valor de \bar{E}_w^A expresa la composición promedio del componente A en el copolímero.

Las desviaciones de las diferentes fracciones del valor promedio, permiten calcular las heterogeneidades parciales U_A^+ y U_A^- que se expresan mediante las ecuaciones

$$U_A^+ = \frac{\sum w_i (E_i^A - \bar{E}_w^A)}{\sum w_i} \quad \text{con } E_i^A > \bar{E}_w^A \quad [37]$$

$$U_A^- = \frac{\sum w_j (E_w^A - \bar{E}_j^A)}{\sum w_j} \quad \text{con } \bar{E}_w^A > E_j^A \quad [38]$$

La heterogeneidad química total viene expresada por la relación

$$U = U_A^+ + U_A^- \quad [39]$$

y la relación de partición química por

$$V = \frac{U_A^+}{U_A^-} \quad [40]$$

Los resultados de aplicar estas ecuaciones, para la de terminación de las heterogeneidades químicas de los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, $\text{Cop}_{\text{MMA/AE}}^{80:20}$ y $\text{Cop}_{\text{MMA/AE}}^{20:80}$, con una composición en la alimentación de metacrilato de metilo igual a un 80 % y un 20 % respectivamente, se muestran en la Tabla IX.

Los valores de heterogeneidad química total y partición química nos indican que los copolímeros son prácticamente homogéneos en su composición química aunque ligeramente desviados hacia composiciones más ricas en acrilato de etilo.

Con objeto de poder determinar si al utilizar otro sistema disolvente - precipitante, la composición de las fracciones era diferente de la correspondiente a la muestra sin fraccionar, se realizó un segundo fraccionamiento. Se tomaron las fracciones M-3 y M-7, pertenecientes a la muestra $\text{Cop}_{\text{MMA/AE}}^{80:20}$, y seguidamente se fraccionaron de nuevo, utilizando el par disolvente - precipitante (cloroformo - hexano).

Los resultados se muestran en las Tablas X y XI. Como puede observarse, las fracciones obtenidas presentan prácticamente la misma composición de la muestra de partida.

TABLA IX

Heterogeneidades parciales, heterogeneidad química total y relación de partición de los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo con una composición de MMA en la alimentación igual a 80 % y 20 %.

| Muestra | \bar{E}_w^A | U_A^+ | U_A^- | U_A | V_A |
|--|---------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------|
| Cop ^{80:20} _{MMA/AE} | 0,904 | $8,89 \cdot 10^{-3}$ | $10,81 \cdot 10^{-3}$ | $19,7 \cdot 10^{-3}$ | 0,822 |
| Cop ^{20:80} _{MMA/AE} | 0,513 | $10,46 \cdot 10^{-3}$ | $13,87 \cdot 10^{-3}$ | $24,3 \cdot 10^{-3}$ | 0,754 |

TABLA X

Fraccionamiento de la muestra M-3 Cop^{80:20}_{MMA/AE}
Sistema : Cloroformo - Hexano

| Muestra M-3 | Composición f_{MMA} |
|----------------|--------------------------|
| Sin fraccionar | 0,89 |
| 1ª fracción | 0,91 |
| 2ª fracción | 0,91 |
| 3ª fracción | 0,91 |

TABLA XI

Fraccionamiento de la muestra M-7 Cop 80:20
MMA/AE
Sistema : Cloroformo - Hexano

| Muestra M-7 | Composición f_{MMA} |
|----------------|---------------------------------|
| Sin fraccionar | 0,93 |
| 1ª fracción | 0,93 |
| 2ª fracción | 0,93 |
| 3ª fracción | 0,91 |

La heterogeneidad de estos copolímeros no es química sino es una heterogeneidad de tamaños moleculares.

En las Figuras 9 y 10, se muestran las curvas de distribución integral y las curvas de distribución diferencial para los copolímeros Cop^{80:20}_{MMA/AE} y Cop^{20:80}_{MMA/AE}. Como puede observarse el Cop^{80:20}_{MMA/AE} presenta una distribución más estrecha de pesos moleculares.

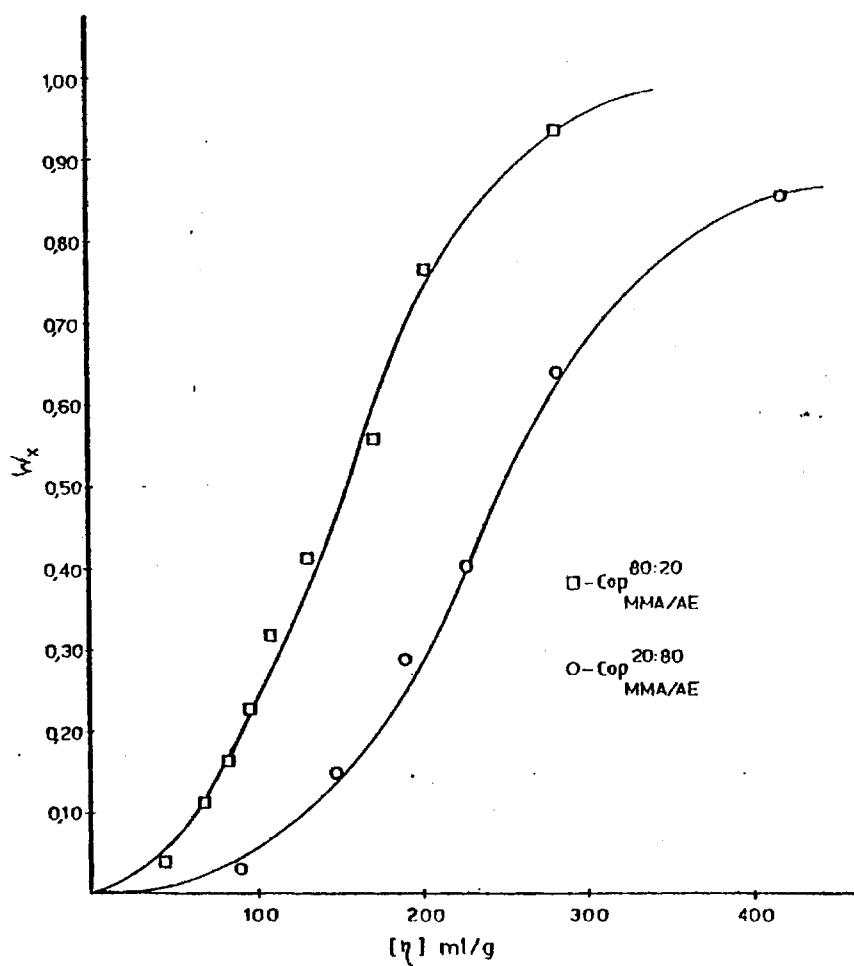


Fig. 9 - Curvas de distribución integral de los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo.

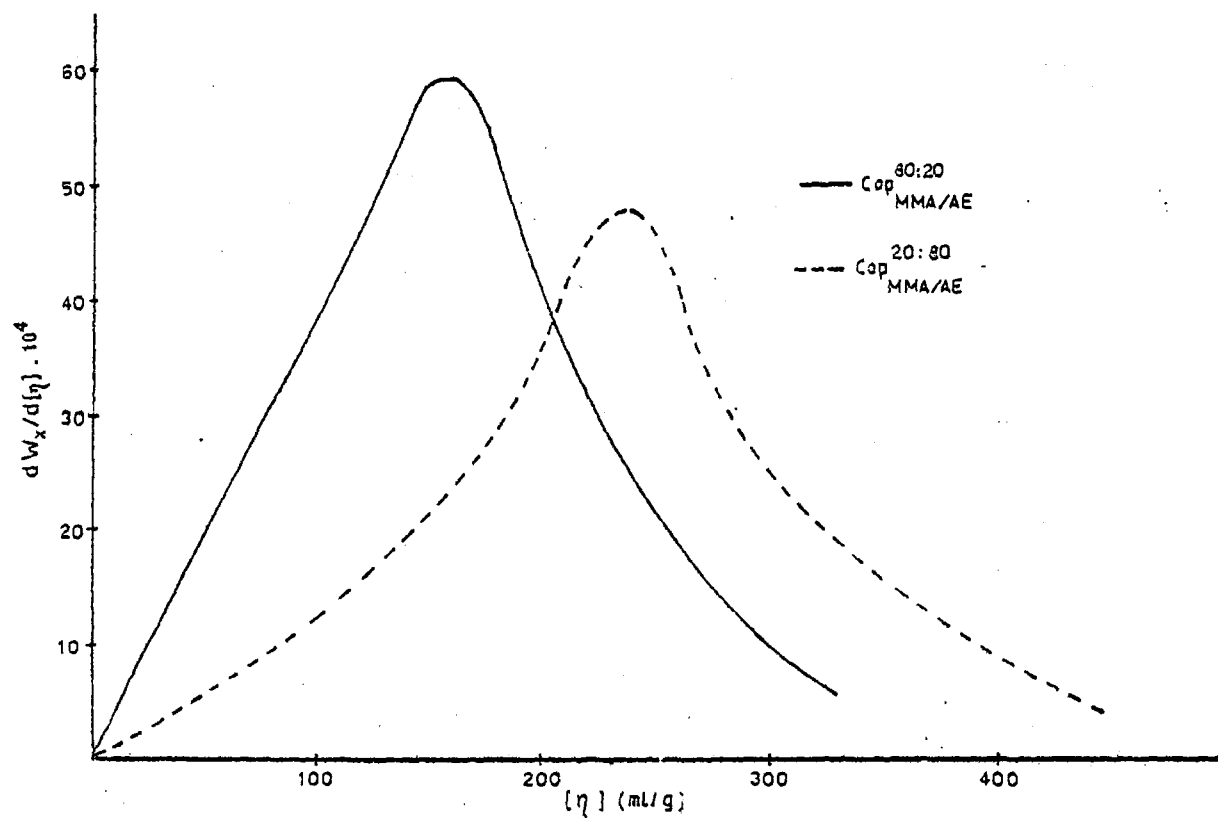


Fig. 10 - Curvas de distribución diferencial de los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo.

1.5. - TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA DE LOS COPOLÍMEROS DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO.

Tanto los sólidos como los fluidos cambian su estado físico al variar la temperatura. Un aumento de temperatura produce en primer lugar una expansión térmica continuada, que a una determinada temperatura cambia bruscamente como consecuencia de producirse movimientos moleculares. Entre las diferentes transiciones de fase que existen, los polímeros amorfos presentan una transición denominada transición vítrea, T_g , que es una de las características más importantes, ya que en sus proximidades tienen lugar cambios bruscos en sus propiedades.

La temperatura de transición vítrea, T_g , se puede definir como aquella temperatura a la que se produce un movimiento micro-browniano de segmentos de cadena principal en la que participa como mínimo entre 10 y 50 átomos de carbono consecutivos (43).

La temperatura de transición vítrea depende fundamentalmente de la rigidez de la cadena polimérica y de las interacciones entre cadenas.

La introducción en la cadena de un homopolímero de un segundo monómero incluso en pequeñas proporciones, afecta a la regularidad estructural de la cadena, dando lugar a una modificación de sus propiedades.

Al copolimerizar el metacrilato de metilo con el acrilato de etilo se produce un aumento de flexibilidad en la cadena de polimetacrilato de metilo lo que contribuirá a la disminución de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado, la introducción en la cadena lateral del grupo etilo dará lugar a una disminución de las interacciones moleculares, lo cual, contribuirá, asimismo, a la disminución de la temperatura de transición vítrea.

Teniendo en cuenta que la flexibilidad de la cadena y las interacciones entre cadenas dependen del porcentaje de acrilato de etilo presente en el copolímero, la temperatura de transición vítrea del mismo dependerá no sólo de la composición del copolímero, sino también del ordenamiento microestructural de los dos monómeros en la cadena polimérica.

La determinación de la temperatura de transición vítrea ha sido objeto de numerosos trabajos, desarrollándose diversas ecuaciones que permiten predecir las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros estadísticos.

Las primeras ecuaciones desarrolladas para calcular teóricamente las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros, T_{gp} , fueron las ecuaciones de Fox (44) que viene expresada por la relación

$$\frac{1}{T_{gp}} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad [41]$$

y la de Gordon-Taylor-Wood (45) cuya expresión es :

$$(T_{gp} - T_{gA}) W_A + K (T_{gp} - T_{gB}) W_B = 0 \quad [42]$$

Ambas ecuaciones sólo consideran la composición del copolímero, representada por sus fracciones en peso W_A y W_B de unidades de monómero A y B respectivamente y las temperaturas de transición vítrea T_{gA} y T_{gB} de los homopolímeros. El coeficiente K de la ecuación es una característica del copolímero.

Posteriormente, Johnston (46) y Barton (47) desarrollaron otras ecuaciones en las que consideran no sólo la composición sino la distribución de secuencias, ya que las diadas AA, AB y BB poseen diferentes temperaturas de transición vítrea. Las ecuaciones vienen expresadas por las relaciones

$$\text{Johnston} \quad \frac{1}{T_{gp}} = \frac{W_A P_{AA}}{T_{gA}} + \frac{W_B P_{BB}}{T_{gB}} + \frac{W_A P_{AB} + W_B P_{BA}}{T_{gAB}} \quad [43]$$

donde W_A , W_B , T_{gp} , T_{gA} y T_{gB} tienen el significado anteriormente descrito ; P_{AA} , P_{BB} , P_{AB} y P_{BA} son las probabilidades condicionales de existencia de las diadas AA, BB, AB y BA respectivamente y T_{gAB} la temperatura de transición vítrea de un copolímero alternante AB.

$$\text{Barton} \quad T_{gp} = n_{AA} T_{gA} + n_{BB} T_{gB} + (n_{AB} + n_{BA}) T_{gAB} \quad [44]$$

donde n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} y n_{BA} son las fracciones molares de las diadas AA, BB, AB y BA y el resto de los símbolos tienen el significado ya descrito.

Uno de los métodos que permite conocer la T_{gAB} es la determinación de la temperatura de transición vítrea de un copolímero al azar y aplicando la ecuación de Johnston tantear el valor que fije todos los valores experimentales.

En la Tabla XII se recogen los valores experimentales obtenidos para los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo. Como puede observarse, las temperaturas de transición vítrea cambian bruscamente con la composición. Asimismo podemos ver que para composiciones de metacrilato de metilo en la alimentación iguales o superiores a un 50 % (72 % de metacrilato de metilo en el copolímero) se obtienen dos temperaturas de transición vítrea.

En la Figura 11, se muestran las variaciones de la temperatura de transición vítrea de los copolímeros en función de su composición. Teniendo en cuenta los valores de las relaciones de reactividad que permiten calcular las probabilidades condicionales de cada una de las diadas y mediante aplicación de la ecuación de Johnston, se han calculado las T_{gAB} para cada uno de los copolímeros. Para cada composición se obtienen valores distintos de T_{gAB} y en los copolímeros con composiciones superiores al 72 % de metacrilato de metilo, los valores de T_{gAB} son inferiores a los de la temperatura de transición vítrea del acrilato de etilo

TABLA XII

Variación de la temperatura de transición vítrea T_g de los copolímeros metacrilato de metilo - acrilato de etilo con la composición.

| Alimentación F_{MMA} | Copolímero f_{MMA} | T_g °C | |
|---------------------------|-------------------------|----------|----------|
| | | T_{g1} | T_{g2} |
| 0 | 0 | -19 | - |
| 0,20 | 0,46 | 7 | - |
| 0,30 | 0,60 | 17 | - |
| 0,40 | 0,69 | 25 | - |
| 0,50 | 0,72 | 26 | 47 |
| 0,60 | 0,79 | 29 | 77 |
| 0,70 | 0,85 | 40 | 101 |
| 0,80 | 0,89 | 42 | 104 |
| 1,00 | 1,00 | 114 | - |

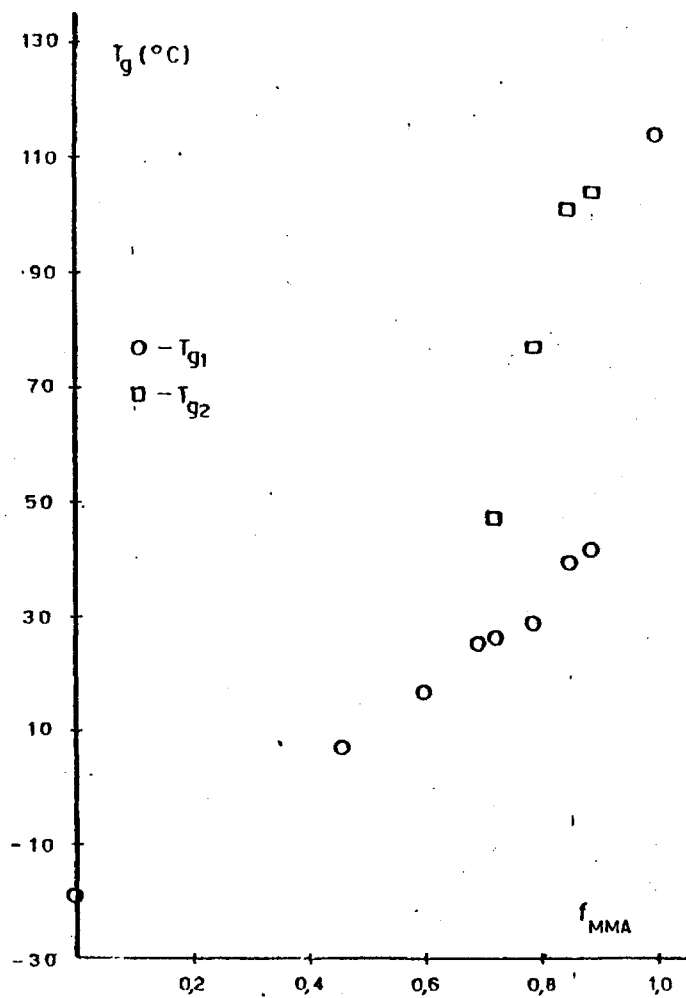


Fig. 11 - Variación de las temperaturas de transición vítrea con la composición del copolímero.

(si se toma como temperatura de transición vítrea del copolímero la T_{g1}) lo cual es físicamente imposible ya que la diada metacrilato de metilo - acrilato de etilo es más rígida que la diada acrilato de etilo - acrilato de etilo. Si se toma como temperatura de transición vítrea del copolímero la T_{g2} las temperaturas de transición vítrea T_{gAB} oscilan entre 3 y 71 °C. Este amplio intervalo de variación no permite construir una curva que obedezca la ecuación de Johnston.

Teniendo en cuenta los datos bibliográficos parece necesario que para que un copolímero presente dos temperaturas de transición vítrea reales es necesario que existan dos fases o dominios incompatibles en proporciones suficientes para que cada fase manifieste su propia temperatura de transición vítrea y que los valores de T_g de los componentes individuales estén suficientemente separados. Dobles temperaturas de transición vítrea se han descrito para copolímeros de bloque y para mezclas físicas de polímeros. En nuestro caso la doble transición vítrea no puede relacionarse con la existencia de diversas fases ya que como anteriormente hemos visto los copolímeros son homogéneos en cuanto a su composición química.

No obstante, en copolímeros estadísticos se han descrito dobles temperaturas de transición vítrea. Así los copolímeros de acrilonitrilo (AN) - cloruro de vinilideno (CVD) con una composición de 75 - 25 % molar, poseen dos transiciones vítreas una a 91 °C y otra a 127 °C (48) (49), mientras que los copolímeros con

contenido menor de acrilonitrilo, sólo poseen una temperatura de transición vítrea. La transición de temperatura más elevada se ha considerado que se debe a la ruptura de fuerzas de asociación de los dipolos entre los grupos laterales nitrilos. En nuestro caso no existen fuertes interacciones dipolares por lo que la doble transición no puede deberse a este fenómeno.

La temperatura de transición vítrea más baja (T_{g1}) podría asociarse con la denominada T_{β} que está definida como el movimiento corporativo de pequeños segmentos de cadena (entre 2 y 10 átomos consecutivos) (43). Sin embargo, la relación existente entre T_g y T_{β} viene dada por la relación $T_{\beta} = 0,75 T_g$.

En nuestro caso, dicha relación no se cumple, sino que sigue la ecuación de una recta $T_{g1} = 0,28 T_{g2} + 206$.

Podríamos asimilar la T_{g2} a la denominada $T_{1,1}$ que está definida como el movimiento coordinado de moléculas poliméricas pero tampoco se cumple la relación existente entre T_g y $T_{1,1}$ que según la bibliografía (43) viene expresada por la relación $T_{1,1} = 1,2 T_g$.

Con objeto de intentar explicar a qué se debe la aparición de la segunda transición vítrea, T_{g2} , se prepararon las mezclas físicas de los correspondientes homopolímeros de metacrilato de metilo (PMMA) y de acrilato de etilo (PAE), a partir de sus soluciones en benceno y posterior liofilización de las mezclas.

Los resultados obtenidos de las transiciones vítreas

se muestran en la Tabla XIII, y como puede observarse, aparecen dos temperaturas de transición vítreas, para composiciones iguales o superiores a un 30 % molar de polimetacrilato de metilo. Dichas transiciones no coinciden con las obtenidas en los copolímeros.

Dobles temperaturas de transición vítreas para mezclas de polimetacrilato de metilo y poliacrilato de etilo han sido descritas por Hughes (50), que obtiene una temperatura de transición a -28°C y otra más difícil de localizar alrededor de los 50°C para las mezclas de PMMA/PAE con un contenido de 80 % molar de metacrilato de metilo, mientras que para contenidos de 50 % de metacrilato de metilo, sólo aparece una transición a -28°C y la aparición de las dos transiciones es atribuida a la incompatibilidad de los homopolímeros.

Estos fenómenos de incompatibilidad entre el polimetacrilato de metilo y el poliacrilato de etilo fueron observados por Razinskaya (51) en estudios de mezclas físicas con diferentes proporciones de polimetacrilatos y poliacrilatos.

Para explicar la aparición de la segunda transición vítrea que poseen los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, tenemos que considerar los siguientes hechos :

- De los resultados del fraccionamiento deducimos que los copolímeros poseen una elevada homogeneidad en la composición química, luego a este fenómeno de incompatibilidad no puede ser atribuida la segunda transición vítrea.

TABLA XIII

Temperaturas de transición vítrea de las mezclas físicas de los homopolímeros PMMA - PAE .

| Composición F _{PMMA} | T _g °C | |
|----------------------------------|-------------------|-----------------|
| | T _{g1} | T _{g2} |
| 0,10 | -19 | -- |
| 0,20 | -17 | -- |
| 0,30 | -14 | 30 |
| 0,50 | -12 | 40 |
| 0,60 | -12 | 70 |
| 0,80 | -10 | 94 |

- Las temperaturas de transición vítrea dependen de la microestructura del copolímero, y de los resultados de la distribución de secuencias deducimos que los copolímeros de metacrilato de metilo - acrilato de etilo con composiciones de metacrilato de metilo iguales o superiores a un 72 % molar (50 % de MMA en la alimentación) poseen largas secuencias de unidades de metacrilato de metilo formadas por más de diez unidades monoméricas (20 enlaces consecutivos), mientras que en los copolímeros con un contenido de metacrilato de metilo inferior a un 72 % la probabilidad de que existan secuencias de metacrilato de metilo con más de diez unidades es despreciable.

Por tanto la aparición de la segunda transición vítrea puede estar asociada a la presencia de largas secuencias de metacrilato de metilo en la cadena polimérica cuando la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación es igual o superior a un 50 %.

70

CAPITULO II

COPOLIMERIZACION RADICAL DE
METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ÉTILO
EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

INTRODUCCIÓN

Como es suficientemente conocido (32), en todo proceso de copolimerización por adición las unidades comonoméricas pueden distribuirse a lo largo de las cadenas macromoleculares de formas diferentes dando lugar a tres tipos extremos de copolímeros : Copolímeros con ordenación al azar en el que las unidades comonoméricas están distribuidas sin obedecer a un orden determinado. Copolímeros de bloque en los que las unidades de uno de los monómeros forman largas secuencias que se continúan con largas secuencias del otro monómero y copolímeros alternantes en los que las unidades comonoméricas se disponen alternantemente con perfecta regularidad.

En general, la ordenación de unidades comonoméricas en un copolímero obtenido por vía radical depende de las condiciones de reacción, de la reactividad y de la polaridad de los monómeros.

La formación de copolímeros alternantes se produce cuando los comonómeros presentan una diferencia de polaridad apreciable. Así la copolimerización radical de monómeros aceptores, tales como cianuro de vinilideno, anhídrido maleico, ésteres fumáricos, etc. ; con monómeros donadores, tales como propileno, isobutileno, estireno, dienos, viniléteres, acetato de vinilo ; producen copolímeros alternantes (52).

Entre los copolímeros con distribución al azar y los copolímeros alternantes existe una amplia gama de copolímeros con distribuciones más o menos alternantes, dependiendo de la diferencia de polaridad entre los monómeros (29) (53).

Desde 1957, en que Bamford y col. (54) observaron que la polimerización radical de acrilonitrilo en dimetilformamida se aceleraba en presencia de cloruro de litio, han aparecido un gran número de trabajos sobre la polimerización iniciada por vía radical de monómeros polares en presencia de ácidos de Lewis. La presencia de sales metálicas afecta la velocidad de homopolimerización y el aumento de reactividad monomérica ha sido interpretado en términos de formación de complejos entre los monómeros y los cationes metálicos (9) (10) (55) (56) (57) o formación de complejos entre el radical en crecimiento con las moléculas monoméricas a través de los cationes metálicos (58) (59).

La influencia de los ácidos de Lewis en copolimerización radical fue descrito por vez primera por Imoto y col. (10) en la copolimerización de metacrilato de metilo con cloruro de vinilideno. Dichos autores observaron que los copolímeros presentan una mayor tendencia a la alternancia a medida que aumenta la concentración de cloruro de zinc.

La copolimerización radical convencional de monómeros acrílicos (monómeros con carácter aceptor) con monómeros electrodonadores da lugar a copolímeros cuyas unidades monoméricas se disponen al azar, aunque con cierta tendencia a la alternancia.

Sin embargo, los monómeros acrílicos copolimerizados con monómeros que contienen grupos electronegativos forman copolímeros alternantes cuando en el medio de reacción existe un ácido de Lewis.

Los mecanismos de reacción propuestos para explicar la obtención, en estas condiciones, de copolímeros alternantes no están totalmente aclarados y se ha supuesto que pueden ser de tres tipos :

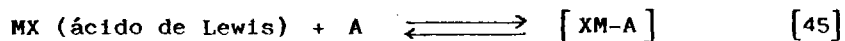
1. Homopolimerización de un complejo formado por el ácido de Lewis - monómero aceptor - monómero donador (53) (60) (61) (62) (63).
2. Formación de un complejo doble al final del radical en propagación (64).
3. Copolimerización radical convencional (65) (66).

La producción de copolímeros alternantes a través del mecanismo de formación de un complejo de transferencia de carga fue propuesto como consecuencia de una serie de hechos experimentales. En primer lugar fueron detectados mediante espectroscopia IR, UV y RMN diversos complejos de ácidos de Lewis con monómeros acrílicos (10) (57) (60) (67) (68) (69). Asimismo fueron detectados complejos moleculares ternarios entre el ácido de Lewis, monómero aceptor, monómero donador (53) (68) (69) (70) (71) (72), y posteriormente se propuso un esquema cinético en el que la polimerización transcurría a través del complejo de transferencia de

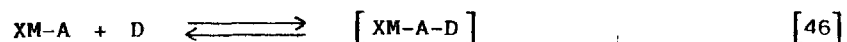
de carga.

La determinación de las constantes de equilibrio de la formación de los diferentes complejos (70) (73) ha permitido cuantificar la influencia de estos en el proceso (74) (75), llegándose a la conclusión de que la polimerización tiene lugar a través de la homopolimerización del complejo molecular ternario y que cualquier otra especie complejada no participa en la copolimerización alternante aunque la concentración de estas especies complejadas sea mucho mayor que la concentración de complejo molecular ternario (74) (75).

En esencia, el mecanismo propuesto (63) considera, de una forma general, la formación de un aducto entre el monómero aceptor y el ácido de lewis :



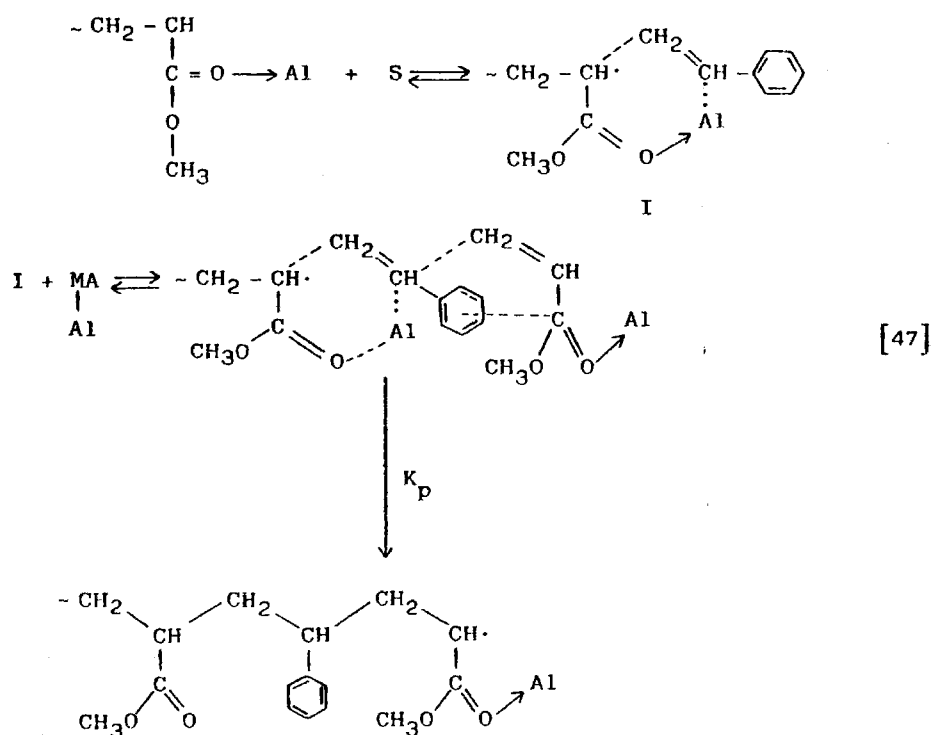
el aducto así formado posee el suficiente carácter electropositivo como para atraer al monómero donador y formar el complejo donor - aceptor.



que posteriormente homopolimeriza dando lugar al copolímero alternante.

Hirooka (64) utilizando el sistema estireno (S) - acrilato de metilo (MA) en presencia de AlEtCl_2 detecta mediante es-

pectroscopía UV y crioscopia el complejo MA....Al, pero no detecta el complejo ternario MA....Al....S. Los resultados cinéticos muestran que la velocidad de copolimerización no depende de la concentración de estireno, pero es proporcional a la concentración de haluro de etilaluminio, por lo que propone un mecanismo de reacción en el que existe una participación del complejo monómero donador - monómero aceptor - haluro metálico en combinación con el radical polimérico en crecimiento (76). El esquema cinético podría ilustrarse de la siguiente forma :



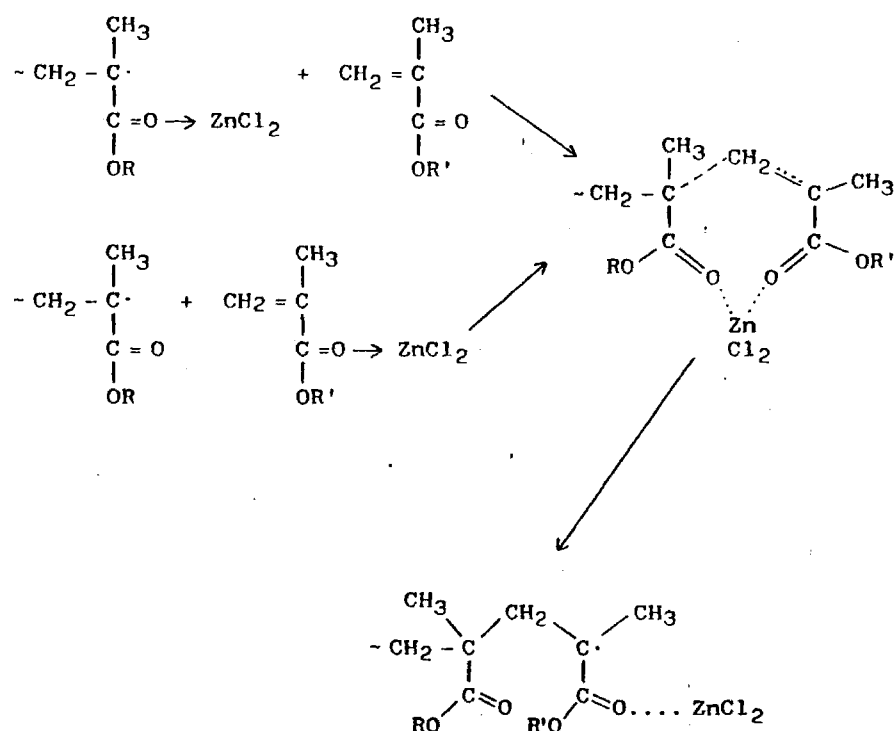
en el que la cadena en crecimiento con un extremo radical de acrilato de metilo puede estabilizarse complejándose con una molécula de EtAlCl_2 y a continuación adicionar una molécula de estireno para formar un complejo radical monómero de tipo donor aceptor que reacciona con una nueva molécula de acrilato de metilo complejada, produciéndose un doble complejo en el extremo de la cadena en crecimiento que se estabiliza por resonancia (ambos sistemas son conjugados, lo que hace posible la resonancia y consecuentemente puede tener lugar un tipo de reacción concertada a través de las especies estabilizadas por resonancia y conducir así a la propagación de los monómeros).

Yabumoto (65) y Zubov (66) (77) proponen un mecanismo de copolimerización convencional teniendo en cuenta la distinta reactividad que presenta un monómero libre y el mismo monómero complejado. Consideran que la copolimerización de un monómero aceptor y un monómero donador en presencia de un ácido de Lewis es una copolimerización convencional en la que participan tres especies : monómero aceptor libre, monómero aceptor complejado con el haluro metálico y monómero donador . Esto conduce a un esquema cinético que contiene nueve reacciones de propagación y mediante la aplicación del procedimiento cinético general obtienen una expresión de la ecuación de composición de los copolímeros similar a la de Lewis-Mayo

$$\frac{d[M_1]_0}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]} \cdot \frac{r_1^{ef} [M_1]_0 + [M_2]}{r_2^{ef} [M_2] + [M_1]_0} \quad [48]$$

donde $[M_1]_0$ es la concentración total de monómero aceptor (monómero aceptor libre y complejado) $[M_2]$ la concentración de monómero donador y r_1^{ef} y r_2^{ef} son las relaciones de reactividad aparentes de ambos monómeros que son funciones de las constantes de adición elementales y de las fracciones de monómeros complejados y radicales complejados, así como de la estabilidad de los complejos formados entre el monómero aceptor y el haluro metálico y los radicales complejados con el correspondiente haluro metálico. Consecuentemente las relaciones de reactividad que se obtienen están determinadas por la formación del complejo. De acuerdo con este criterio, la constante de reacción K_{AA} correspondiente al monómero aceptor A aumentará al formarse el complejo, mientras que K_{AD} dependerá de la naturaleza del monómero donador D. Por el contrario, K_{DD} no se verá afectada y r_D dependerá fundamentalmente de K_{DA} que está influenciada por la formación del complejo por parte del monómero A.

Cuando se efectúa la copolimerización de dos monómeros aceptores en presencia de un ácido de Lewis, Zubov (78) obtiene unas relaciones de reactividad semejantes y muy próximas a la unidad. Considera que la adición de monómero se produce mediante transferencia electrónica a través del átomo metálico, formándose un complejo de transición cíclico como el representado en el esquema [49] correspondiente a la copolimerización de dos monómeros acrílicos en presencia de cloruro de zinc.



donde R y R' pueden ser un resto metílico, etílico, isobutílico, n-butílico, etc. Si este supuesto es cierto, las diferencias en las reactividades relativas de los dobles enlaces de los monómeros aceptores presentes en el sistema pueden desaparecer y entonces la composición del copolímero llega a ser igual a la composición de la mezcla monomérica (78).

Zubov (78) considera que en la copolimerización de dos monómeros aceptores en presencia de un ácido de Lewis existen en

realidad cuatro especies reactivas (monómeros libres y monómeros en forma de complejo con el haluro metálico) que reaccionan de igual forma que en copolimerización convencional, dando lugar a un esquema cinético en el que intervienen 16 reacciones de propagación obteniendo mediante un tratamiento convencional una ecuación general de composición análoga a la de Lewis-Mayo :

$$\frac{d[M_1]_0}{d[M_2]_0} = \frac{[M_1]_0}{[M_2]_0} \cdot \frac{r_1^{ef} [M_1]_0 + [M_2]_0}{r_2^{ef} [M_2]_0 + [M_1]_0} \quad [50]$$

donde $[M_1]_0$ y $[M_2]_0$ son las concentraciones totales de monómeros (monómeros libres y monómeros en forma de complejo), r_1^{ef} y r_2^{ef} son las relaciones de reactividad aparentes expresadas en función de las constantes de adición de las reacciones elementales y de las fracciones molares de radicales complejados y monómeros complejados.

En este tratamiento cinético, Zubov considera que ambos monómeros presentan la misma tendencia hacia la formación del correspondiente complejo con el haluro metálico y que el monómero 1 complejado (M_1^*) y el radical 1 complejado (R_1^*) presentan reactividades análogas al monómero 2 complejado (M_2^*) y al radical 2 complejado (R_2^*) independientemente de la naturaleza de los sustituyentes de los átomos de carbono que soportan el doble enlace olefínico de los monómeros. Sin embargo, se ha comprobado por RMN que en el sistema metacrilato de metilo-metacrilato de

alilo (68) la tendencia hacia la formación de los correspondientes complejos con el cloruro de zinc depende de la naturaleza del resto alcoxílico correspondiente y en general puede decirse que la tendencia hacia la formación de un complejo molecular entre monómeros vinílicos polares (aceptores) y ácidos de Lewis y la reactividad de tales complejos dependen de la naturaleza de los sustituyentes sobre los átomos de carbono que soportan el doble enlace olefínico.

Por otro lado, se ha comprobado que la temperatura afecta la constante de equilibrio de formación del complejo y de un modo general una disminución de la temperatura favorece la formación del complejo (13).

En este Capítulo se estudia la influencia de la concentración de cloruro de zinc, a tres diferentes temperaturas, sobre los valores de las relaciones de reactividad del sistema metacrilato de metilo - acrilato de etilo. Los resultados obtenidos se explican sobre la base de la formación de los diferentes complejos así como la influencia que la temperatura tiene sobre la estabilidad de los mismos.

2.1. - MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1.1. - PURIFICACIÓN DE REACTIVOS

a) Monómeros : Metacrilato de metilo (MMA) y acrilato de etilo (AE), se purifican siguiendo la técnica descrita en el Capítulo I.

b) Iniciador : 2-2'azobisisobutironitrilo (AIBN). Para su utilización se siguió un tratamiento similar al descrito anteriormente.

c) Cloruro de zinc (ZnCl_2), Merck : En un matraz se introdujeron las cantidades adecuadas de cloruro de zinc y se secaron calentando durante varias horas a 70-80 °C en línea de alto vacío, con agitación constante para obtener el tamaño de partículas más pequeño posible, carente de humedad.

2.1.2. - PREPARACIÓN DE COMPLEJOS

Los complejos de metacrilato de metilo-cloruro de zinc y acrilato de etilo-cloruro de zinc se prepararon de la siguiente forma : sobre un matraz que contenía el cloruro de zinc seco, se destiló en línea de alto vacío una cantidad conocida de meta-

acrilato de metilo o acrilato de etilo previamente purificados.

La mezcla inicialmente heterogénea de metacrilato de metilo-cloruro de zinc o acrilato de etilo-cloruro de zinc, se calentó en ausencia de humedad durante 7-8 horas, a presión atmosférica y a una temperatura de 70 °C hasta obtener una solución perfectamente transparente e incolora.

En ambos casos se comprobó que durante la preparación del correspondiente complejo no tiene lugar ningún proceso de polimerización ya que no aparece precipitado alguno, cuando se trata una muestra del correspondiente complejo con metanol.

La concentración exacta de cloruro de zinc en la solución de complejo de metacrilato de metilo-cloruro de zinc o en la solución de complejo acrilato de etilo-cloruro de zinc fue calculada por el método volumétrico de precipitación con una solución de NO_3Ag 0,1 N. Para ello se prepararon muestras agregando 1 cc. de la solución correspondiente del complejo a 1.000 cc. de agua destilada, previamente acidulada con HNO_3 concentrado para liberar cloruros. El punto de equivalencia de la titulación fue determinado potenciométricamente utilizando un potenciómetro ph Meter E-44 Metrohm Herisau, con un electrodo combinado Ag/AgCl EA-406 como referencia y un electrodo de Ag Metrohm A.G. CH-900 Herisau como indicador.

2.1.3. - CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS

Siguiendo la técnica utilizada (68), el complejo acrilato de etilo - cloruro de zinc se ha estudiado mediante espectrometría de R.M.N. a una temperatura de 50 °C en un espectrómetro Varian XL-100, utilizando soluciones de complejo acrilato de etilo - cloruro de zinc preparadas con diferentes concentraciones de ZnCl_2 y hexametil-disiloxano (HMD) como compuesto de referencia externa.

2.1.4. - MÉTODOS DE POLIMERIZACIÓN

La copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc, se realizó en masa, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 35 y 65°C utilizando un 0,3% molar de AIBN con respecto a la concentración global de monómeros, variando la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación desde un 20% a un 80%. Las concentraciones de cloruro de zinc estuvieron comprendidas entre 0,025 y 0,300 mol.l^{-1} . El cloruro de zinc se introdujo formando complejo con el metacrilato de metilo.

Las reacciones de copolimerización se efectuaron en ampollas de vidrio Pyrex, para lo cual se introdujo el volumen necesario para cada experiencia de una solución de AIBN en acetona

de concentración conocida, eliminándose a continuación el disolvente a vacío.

Posteriormente, se pipetearon en las ampollas los volúmenes necesarios de ambos monómeros y del complejo y se desgasi-
ficaron en línea de alto vacío, por repetidos ciclos de congelación y descongelación.

Efectuadas estas operaciones, las ampollas se cerraron con un soplete de mano, siendo introducidas en un baño termostático con una precisión de $\pm 0,05^\circ\text{C}$ a la temperatura deseada, durante períodos de tiempo determinados. Transcurrido el tiempo de polimerización, la mezcla de reacción fue diluida con cloroformo y los copolímeros fueron precipitados en frío con metanol, lavados y secados en una estufa de vacío a temperatura ambiente, hasta peso constante.

2.1.5. - CARACTERIZACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS

Para determinar la composición de los copolímeros, se utilizaron técnicas espectroscópicas de R.M.N. Los espectros de los copolímeros fueron obtenidos a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian EM-390, 90 MHz., utilizando soluciones al 5% (peso/volumen) de copolímero en cloroformo deuterado y tetrametilsilano (TMS) como compuesto de referencia interna.

2.2. - ESTUDIO POR R.M.N. DE LA FORMACION DEL COMPLEJO ENTRE EL
ACRILATO DE ETILO Y EL CLORURO DE ZINC

Se denominan complejos moleculares coordinados a los compuestos que resultan de la interacción entre dos o más compuestos moleculares. Estos complejos pueden presentar una estructura diferente a la de sus componentes pero pueden ser disociados reversiblemente, al menos parcialmente en fase de vapor o en disolución (79).

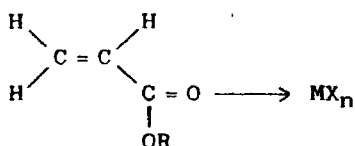
La formación de un complejo molecular coordinado tiene lugar, cuando interaccionan un compuesto de potencial de ionización bajo o que contenga grupos con densidad electrónica alta (donador) y un compuesto con afinidad electrónica alta o grupos electrónicamente pobres (aceptor).

El complejo molecular se forma cuando se transfiere un electrón del grupo electrónicamente rico a un orbital incompleto del aceptor (80).

Moléculas con grupos polares tales como nitrilos, ésteres etc. pueden formar complejos moleculares coordinados con haluros metálicos que tengan sus orbitales incompletos tales como $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $EtAlCl_2$, etc. (59) (80) (81) (82) (83). El haluro metálico por su carácter ácido de Lewis se comporta como un aceptor electrónico y la formación del complejo da lugar a un desplazamiento de la nube electrónica de la molécula hacia el halu-

ro, con lo que el haluro metálico queda ligado a la molécula orgánica por fuerzas intermoleculares secundarias de tipo de Van der Waals y no por verdaderos enlaces covalentes (80).

Cuando en la molécula orgánica el grupo polar está conjugado con dobles enlaces, como el caso de los ésteres acrílicos el efecto se transmite por conjugación a través de los dobles enlaces, dando lugar a una deslocalización de la nube electrónica de la molécula (9) (10) (11).



El metacrilato de metilo y el acrilato de etilo son ésteres α -vinílicos que pueden formar complejos con haluros metálicos, tales como el cloruro de zinc.

Tanto la formación del complejo como el efecto que produce el cloruro de zinc en cada punto de la molécula puede ser estudiado por R.M.N. puesto que cuando el entorno molecular del núcleo (en este caso el protón) sufre una alteración rápida y reversible, la posición de la banda de resonancia del núcleo, representa el resultado promedio de su comportamiento con respecto a diferentes estados de la molécula (84).

El valor de la frecuencia de resonancia para ese núcleo

viene dado

$$\nu = \sum P_i \cdot \nu_i \quad [51]$$

donde P_i es el número de núcleos en el estado i con respecto al número total de núcleos y ν_i la frecuencia de resonancia de los núcleos para un estado de la molécula i .

Para un caso sencillo de equilibrio entre un complejo AD (1:1) y sus componentes D (donador) y A (aceptor) en los que las reacciones de formación y disociación del complejo en equilibrio son más rápidas que la velocidad de observación, la medida de la frecuencia de resonancia de un núcleo es

$$\nu = P_D \cdot \nu_D + P_{AD} \cdot \nu_{AD} \quad [52]$$

donde P_D y P_{AD} son las fracciones molares de D y AD, y ν_D y ν_{AD} las frecuencias de resonancia del núcleo considerado en los entornos D y AD respectivamente (84) (85) (86).

La fracción molar del complejo vendrá dada por

$$P_{AD} = \frac{[AD]}{[AD] + [D]} = \frac{[AD]}{[D]_0} = \frac{\nu - \nu_D}{\nu_{AD} - \nu_D} = \frac{\Delta}{\Delta_o^{AD}} \quad [53]$$

siendo $[D]_0$ la concentración inicial de dador, $[AD]$ la concentración del complejo formado, Δ la diferencia entre las frecuencias de resonancia del protón para el sistema en equilibrio y el monó

mero puro, y Δ_O^{AD} la diferencia entre las frecuencias de resonancia del protón para el sistema formado exclusivamente por el complejo y el monómero puro puesto que el complejo se encuentra en equilibrio con sus componentes, el valor Δ_O^{AD} no es calculable experimentalmente, siendo preciso utilizar un método de extrapolación que en la mayoría de los casos tiene errores relativos del orden del 20% (87).

Por ello, quizás sea lo más indicado demostrar la formación del complejo por el desplazamiento de las frecuencias de resonancia de los protones de la molécula monomérica y dar una relación de estabilidades relativas de los complejos.

La formación y estructura del complejo metacrilato de metilo-cloruro de zinc ha sido ampliamente estudiado por R.M.N. (68) (88). Los espectros obtenidos de los diferentes protones olefínicos del metacrilato de metilo a diferentes concentraciones de $ZnCl_2$ muestran que las señales de resonancia se desplazan hacia campos más bajos cuando la concentración de cloruro de zinc aumenta.

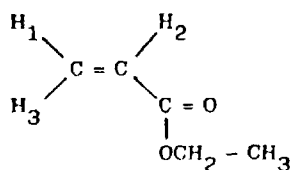
Por otro lado, las constantes de acoplamiento no se alteran apreciablemente con el aumento de la concentración de cloruro de zinc, indicando que el carácter de doble enlace no está sustancialmente modificado, lo que sugiere que el enlace entre el metacrilato de metilo y el cloruro de zinc se produce a través de fuerzas intermoleculares.

Las frecuencias de resonancia de los protones de un res-
to no saturado de naturaleza metacrílica varían linealmente con
la concentración de cloruro de zinc y las líneas son prácticamen-
te paralelas, como puede observarse en la Fig. 12, lo que nos in-
dica que la variación de las frecuencias de resonancia no depen-
de más que de la posición del protón en la molécula con respecto
al grupo éster.

El estudio de la formación del complejo acrilato de etil-
o-cloruro de zinc se realizó utilizando técnicas espectroscópi-
cas de R.M.N.

Los espectros obtenidos variando la concentración de
 $ZnCl_2$ nos muestra que las señales de resonancia de los diferen-
tes protones se desplazan hacia campos más bajos, siendo diferen-
tes para cada protón.

La designación de los diferentes protones de la molécu-
la de acrilato de etilo se muestra mediante el esquema siguiente:



Las señales que aparecen a campo más alto corresponden
a los protones del grupo $-OCH_2-CH_3$ y $-OCH_2-\underline{CH_3}$ que como pue-
de observarse en la Fig. 13, son los menos afectados de la molé-

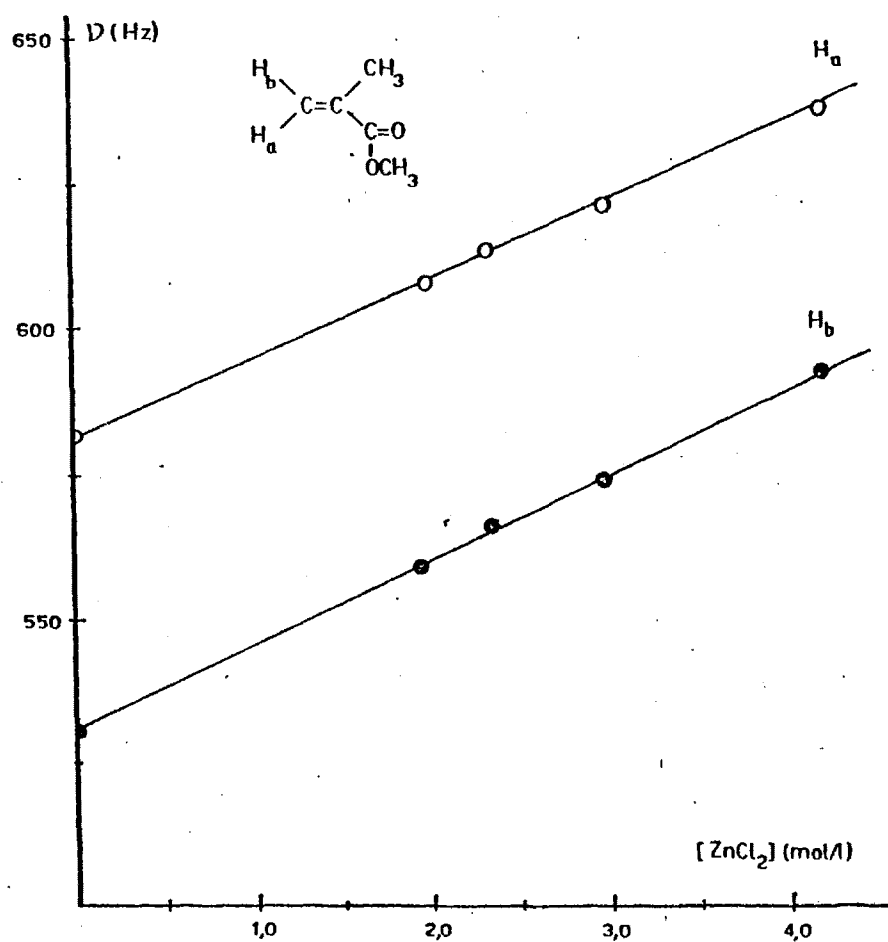


Fig. 12 - Variación de las frecuencias de resonancia de los protones olefínicos del MMA con la concentración de ZnCl₂.

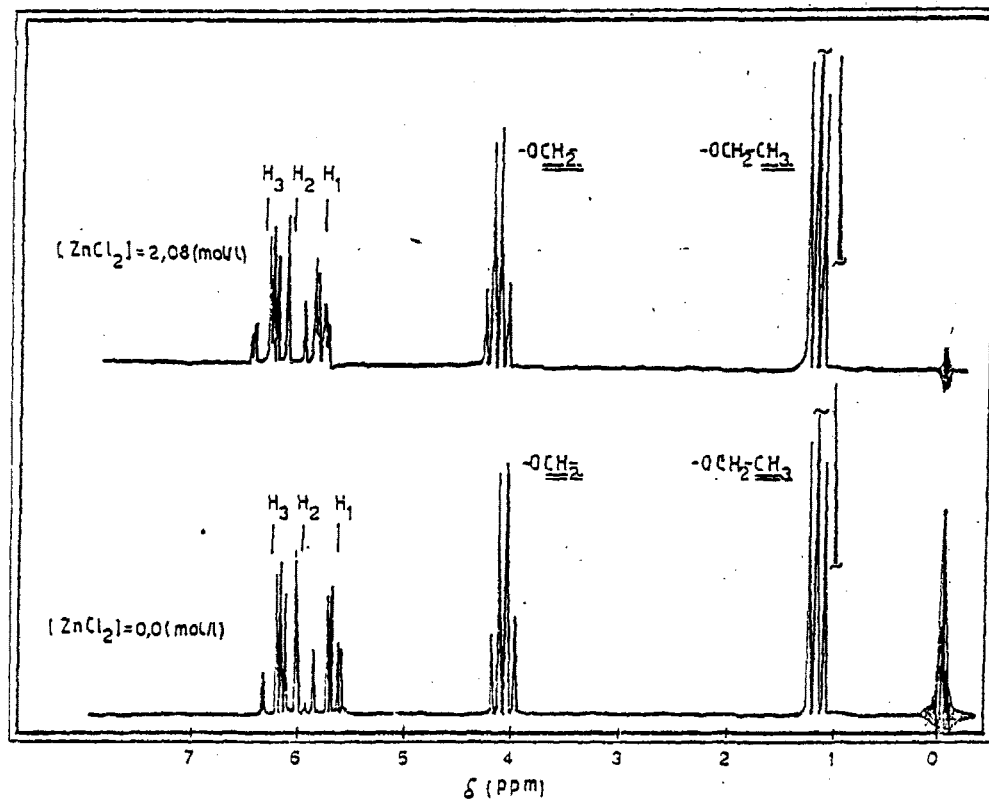


Fig. 13 - Espectros de RMN (100 MHz) del AE. en presencia de $ZnCl_2$.

cula, presentando desplazamientos de 10 Hz y 5 Hz respectivamente con respecto a la señal del monómero puro, para una concentración de 2,08 mol/l. de ZnCl_2 .

El protón H_1 que se encuentra en posición trans con respecto al grupo éster, es el más afectado, sufre un desplazamiento de 15 Hz cuando la concentración de ZnCl_2 es de 2,08 mol/l.

La señal se encuentra desdoblada formando dos dobletes, debido a los acoplamientos con los protones H_2 y H_3 , siendo los valores de las constantes de acoplamiento entre $\text{H}_1 - \text{H}_3$ de 2,8 Hz y entre H_1 y H_2 de 9,69 Hz.

La señal del protón H_2 , que se encuentra en posición geminal con respecto al grupo éster, se encuentra entre las de los protones H_1 y H_3 y aparece desdoblada en dos dobletes originados por los acoplamientos con los protones H_1 y H_3 , con constantes de acoplamiento de 9,69 Hz y 16,8 Hz, respectivamente. Esta señal experimenta un desplazamiento de 11 Hz para una concentración de ZnCl_2 igual a 2,08 mol.l⁻¹.

El protón H_3 que se encuentra en posición cis respecto al grupo éster, es el que aparece a campo más bajo, experimenta un desplazamiento de 11 Hz para concentraciones de ZnCl_2 de 2,08 mol.l⁻¹. Al igual que en los dos casos anteriores se encuentra desdoblada en dos dobletes por acoplamientos vecinal con H_2 y geminal con H_1 . Los valores de las constantes de acoplamiento son de 16,8 Hz y 2,8 Hz. respectivamente.

En la Figura 14, se muestran las señales de resonancia de los protones olefínicos H_1 , H_2 y H_3 del acrilato de etilo para las diferentes concentraciones de cloruro de zinc, que como puede observarse se desplazan hacia campos más bajos cuanto mayor es la concentración de cloruro de zinc presente en el medio. Dichas variaciones son análogas a las experimentadas por los protones correspondientes del metacrilato de metilo (68).

En la Tabla XIV se muestran las frecuencias de resonancia (ν) de los diferentes protones y los desplazamientos (Δ) de las correspondientes señales con respecto a las obtenidas en el espectro del monómero puro, con diferentes concentraciones de cloruro de zinc.

Como puede observarse, las frecuencias de resonancia (ν) de todos los protones aumentan con la concentración de cloruro de zinc hasta concentraciones de $2,08 \text{ mol.l}^{-1}$, mientras que para valores superiores las frecuencias de resonancia permanecen prácticamente constantes.

Las constantes de acoplamiento, se encuentran tabuladas en la Tabla XV y se comparan con los valores descritos en la bibliografía, tomados de R.I.C. Summer School Program 1964. Como puede observarse, las constantes de acoplamiento no se alteran con la introducción de ZnCl_2 como ya había sido comprobado al estudiar el complejo metacrilato de metilo-cloruro de zinc (68) (88), lo que indica que el carácter olefínico del doble en-

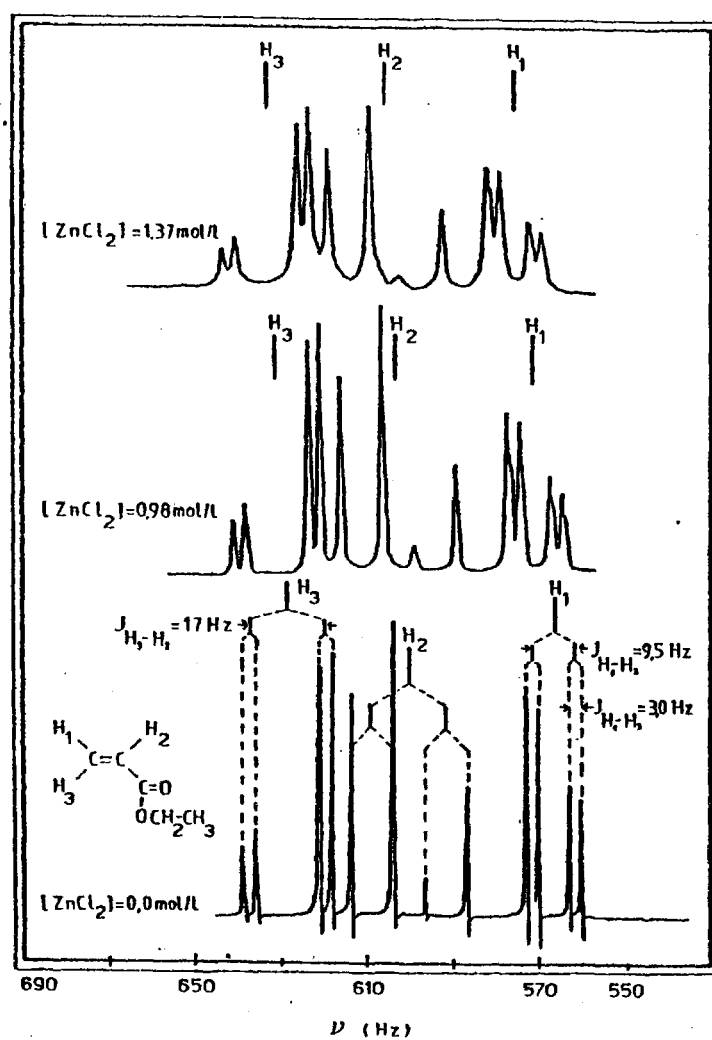


Fig. 14 - Bandas correspondientes a los protones olefínicos del espectro RMN (100 Mhz) del AE en presencia de ZnCl_2 .

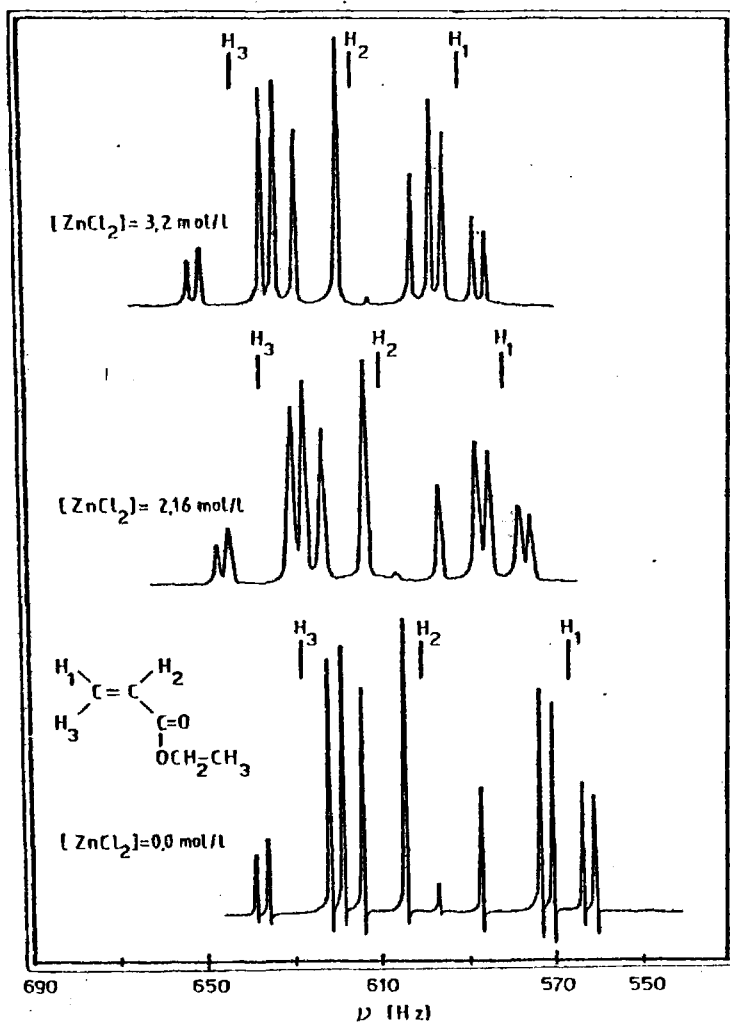


Fig. 14 - Bandas correspondientes a los protones olefínicos del espectro RMN (100 Mhz) del AE en presencia de ZnCl_2 .

TABLA XIV

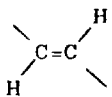
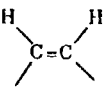
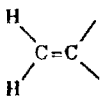
| ZnCl ₂ mol/l | $\nu_{-\text{OCH}_2\text{CH}_3}^{(\text{Hz})}$ | Δ | $\nu_{-\text{OCH}_2}^{(\text{Hz})}$ | $\Delta_{-\text{OCH}_2}$ | $\nu_{\text{H}_1}^{(\text{Hz})}$ | Δ_{H_1} | $\nu_{\text{H}_2}^{(\text{Hz})}$ | Δ_{H_2} | $\nu_{\text{H}_3}^{(\text{Hz})}$ | Δ_{H_3} |
|----------------------------|--|----------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 0,00 | 113,0 | - | 405,0 | - | 562,0 | - | 595,0 | - | 622,0 | - |
| 0,98 | 116,0 | 3,0 | 409,0 | 4,0 | 568,0 | 6,0 | 599,0 | 4,0 | 627,0 | 5,0 |
| 1,37 | 118,0 | 5,0 | 413,0 | 8,0 | 573,0 | 11,0 | 605,0 | 10,0 | 631,0 | 9,0 |
| 2,08 | 118,0 | 5,0 | 415,0 | 10,0 | 577,0 | 15,0 | 606,0 | 11,0 | 633,0 | 11,0 |
| 2,16 | 118,0 | 5,0 | 415,0 | 10,0 | 578,0 | 16,0 | 606,0 | 11,0 | 633,0 | 11,0 |
| 3,20 | 118,0 | 5,0 | 419,0 | 14,0 | 585,0 | 23,0 | 609,0 | 14,0 | 637,0 | 15,0 |

$$\Delta = (\nu_i - \nu_o) \quad (\text{Hz})$$

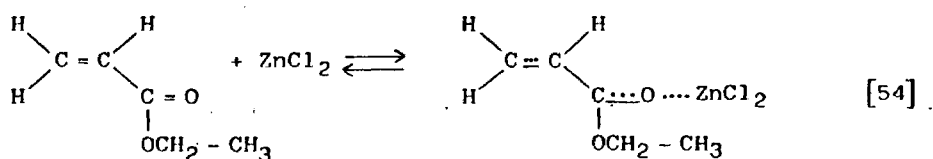
- Variación de las frecuencias de resonancia de los diferentes protones del acrilato de etilo con la concentración de cloruro de zinc ; valores tomados de los espectros RMN obtenidos a 50 °C.

TABLA XV

Valores teóricos y experimentales de las constantes de acoplamiento correspondientes a los protones olefinicos del sistema acrilato de etilo-cloruro de zinc.

| | ZnCl ₂ (mol/l) | $J_{H_2-H_2}$ | $J_{H_2-H_1}$ | $J_{H_3-H_1}$ |
|------------------------|------------------------------|---|---|---|
| Valores teóricos | - | 17,0 | 10,0 | 0 - 3 |
| Estructura | |  |  |  |
| Valores experimentales | 0,00 | 17,0 | 9,5 | 3,0 |
| | 0,98 | 17,0 | 9,7 | 3,0 |
| | 1,37 | 16,7 | 9,5 | 2,8 |
| | 2,08 | 16,8 | 9,7 | 2,8 |
| | 2,16 | 16,7 | 9,6 | 2,8 |
| | 3,20 | 16,6 | 9,6 | 2,9 |

lace no se modifica y que la formación del complejo entre el acrilato de etilo y el cloruro de zinc se produce a través del grupo carboxílico según el esquema



Esta interpretación está de acuerdo con los trabajos de Zubov y col.(59) realizadas sobre MMA y AlBr_3 mediante espectroscopia infrarroja.

En la Figura 15, se muestran las variaciones de las frecuencias de resonancia ν (Hz.) de los protones olefínicos H_1 , H_2 y H_3 con respecto a la concentración de cloruro de zinc. Como puede observarse las frecuencias de resonancia aumentan ligeramente con la concentración de cloruro de zinc y las líneas que se obtienen son prácticamente paralelas, lo que nos indica que las frecuencias de resonancia para los diferentes protones no dependen más que de la posición del protón de la molécula con respecto al grupo ester, punto por el que establece la unión con el haluro metálico.

Las pendientes de las rectas correspondientes a los protones H_1 , H_2 y H_3 del acrilato de etilo presentan valores de 7,4 , 7,2 y 7,4 respectivamente muy inferiores a los obtenidos

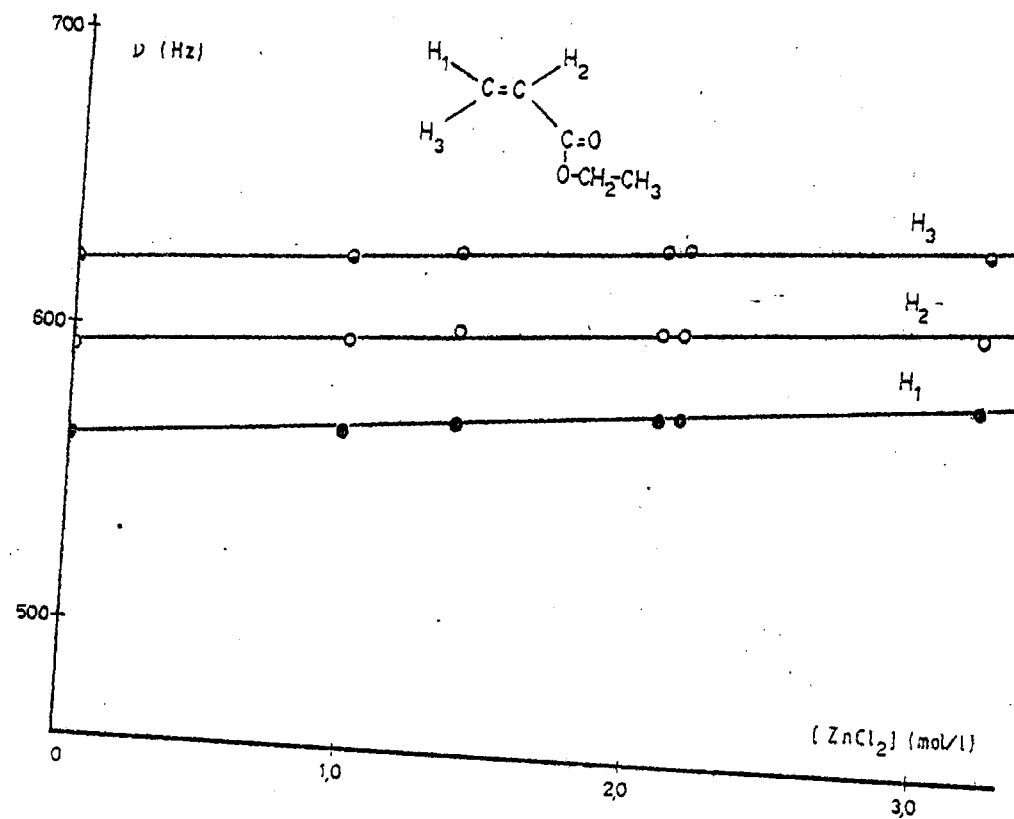


Fig. 15 - Variación de las frecuencias de resonancia de los protones olefínicos del AE con la concentración de ZnCl₂.

de 14,2 y 14,5 para los protones olefínicos del sistema metacrilato de metilo-cloruro de zinc (68) (88).

Esto nos indica que la concentración de complejo en el equilibrio es mayor en el caso del metacrilato de metilo que en el caso del acrilato de etilo, o lo que es lo mismo que el metacrilato de metilo posee una mayor tendencia hacia la formación del correspondiente complejo con el ácido de Lewis que el acrilato de etilo.

2.3. - COPOLIMERIZACIÓN RADICAL DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

La copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de concentraciones variables de cloruro de zinc, se ha realizado en masa, a vacío y utilizando una concentración de un 0,3% molar de 2-2' azobisisobutironitrilo (AIBN) con respecto a la concentración global de monómeros, variando la temperatura de copolimerización entre 35 y 65 °C.

Las relaciones molares de los monómeros en la alimentación se variaron desde un 20 a un 80% molar. La conversión de monómeros a copolímeros se determinó gravimétricamente.

La composición de los copolímeros obtenidos ha sido determinada a partir de los correspondientes espectros de R.M.N., según el método descrito en el primer Capítulo de esta Memoria. Los resultados se muestran en la Tabla XVI junto con el correspondiente porcentaje de conversión. En dicha Tabla puede observarse que la presencia del haluro metálico en el medio de reacción modifica la composición de los copolímeros.

En las Figuras 16, 17 y 18, se representan los correspondientes diagramas de Fineman y Ross para las distintas copolimerizaciones realizadas en presencia de concentraciones variables de cloruro de zinc y a diferentes temperaturas. Para ello se considera válida la ecuación general de composición, obteniendo así

TABLA XVI

Fracciones molares de metacrilato de metilo, para la copolimerización radical de MMA-AE en presencia de concentraciones variables de ZnCl_2 y a diferentes temperaturas.

| T °C | ZnCl_2 (mol/l) | Alimentación F_{MMA} | Conv. % | Copolímero f_{MMA} |
|---------|----------------------------|----------------------------------|------------|--------------------------------|
| 35 | 0,050 | 0,80 | 8,17 | 0,92 |
| | | 0,70 | 4,13 | 0,85 |
| | | 0,60 | 4,03 | 0,82 |
| | | 0,50 | 4,43 | 0,78 |
| | | 0,40 | 4,73 | 0,71 |
| | | 0,30 | 5,00 | 0,61 |
| | | 0,20 | 6,56 | 0,51 |
| | 0,150 | 0,80 | 3,98 | 0,91 |
| | | 0,70 | 3,99 | 0,85 |
| | | 0,60 | 3,98 | 0,80 |
| | | 0,50 | 4,15 | 0,78 |
| | | 0,40 | 4,86 | 0,72 |
| | | 0,30 | 5,45 | 0,59 |
| | | 0,20 | 7,62 | 0,46 |
| | 0,300 | 0,80 | 6,16 | 0,91 |
| | | 0,70 | 6,29 | 0,88 |
| | | 0,60 | 5,91 | 0,81 |
| | | 0,50 | 5,87 | 0,77 |
| | | 0,40 | 6,88 | 0,66 |
| | | 0,30 | 6,50 | 0,63 |
| | | 0,20 | 7,76 | 0,52 |

TABLA XVI (Cont.)

| T °C | ZnCl ₂ (mol/l) | Alimentación F _{MMA} | Conv. % | Copolímero f _{MMA} |
|---------|------------------------------|----------------------------------|------------|--------------------------------|
| 50 | 0,025 | 0,80 | 10,13 | 0,87 |
| | | 0,70 | 9,88 | 0,81 |
| | | 0,60 | 7,82 | 0,74 |
| | | 0,50 | 7,92 | 0,70 |
| | | 0,40 | 9,26 | 0,64 |
| | | 0,30 | 12,08 | 0,58 |
| | | 0,20 | 13,98 | 0,46 |
| | 0,050 | 0,80 | - | - |
| | | 0,70 | 5,57 | 0,82 |
| | | 0,60 | 4,74 | 0,76 |
| | | 0,50 | 5,65 | 0,76 |
| | | 0,40 | 7,78 | 0,66 |
| | | 0,30 | 6,56 | 0,60 |
| | | 0,20 | - | - |
| | 0,300 | 0,80 | 3,05 | 0,88 |
| | | 0,70 | | 0,79 |
| | | 0,60 | 3,86 | 0,77 |
| | | 0,50 | 3,84 | 0,72 |
| | | 0,40 | 3,76 | 0,70 |
| | | 0,30 | 4,14 | 0,57 |
| | | 0,20 | - | - |

TABLA XVI (Cont.)

| T °C | ZnCl ₂ (mol/l) | Alimentación F _{MMA} | Conv. % | Copolímero f _{MMA} |
|---------|------------------------------|----------------------------------|------------|--------------------------------|
| 65 | 0,050 | 0,80 | 4,38 | 0,88 |
| | | 0,70 | 4,64 | 0,85 |
| | | 0,60 | 4,83 | 0,81 |
| | | 0,50 | 5,14 | 0,78 |
| | | 0,40 | 5,74 | 0,68 |
| | | 0,30 | 3,49 | 0,58 |
| | | 0,20 | 5,07 | 0,47 |
| | 0,150 | 0,80 | 6,36 | 0,90 |
| | | 0,70 | 6,20 | 0,88 |
| | | 0,60 | 6,51 | 0,81 |
| | | 0,50 | 6,40 | 0,69 |
| | | 0,40 | 6,46 | 0,66 |
| | | 0,30 | 4,59 | 0,59 |
| | | 0,20 | 5,56 | 0,48 |
| | 0,300 | 0,80 | 4,82 | 0,92 |
| | | 0,70 | 4,48 | 0,88 |
| | | 0,60 | 4,56 | 0,83 |
| | | 0,50 | 4,80 | 0,79 |
| | | 0,40 | 4,84 | 0,71 |
| | | 0,30 | 5,92 | 0,62 |
| | | 0,20 | 6,51 | 0,52 |

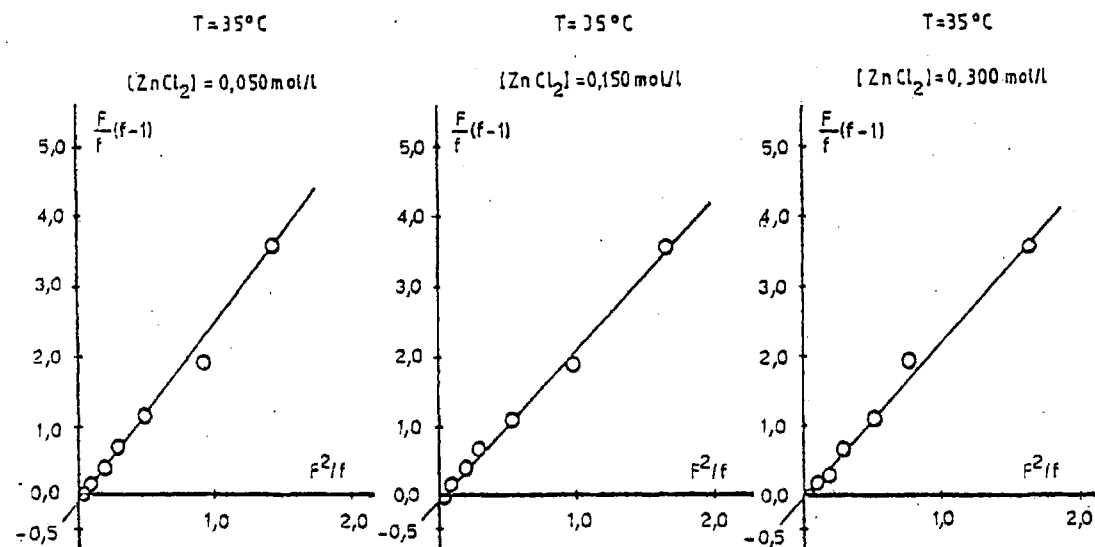


Fig. 16 - Diagramas de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, en presencia de concentraciones variables de ZnCl_2 , a la temperatura de $35 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

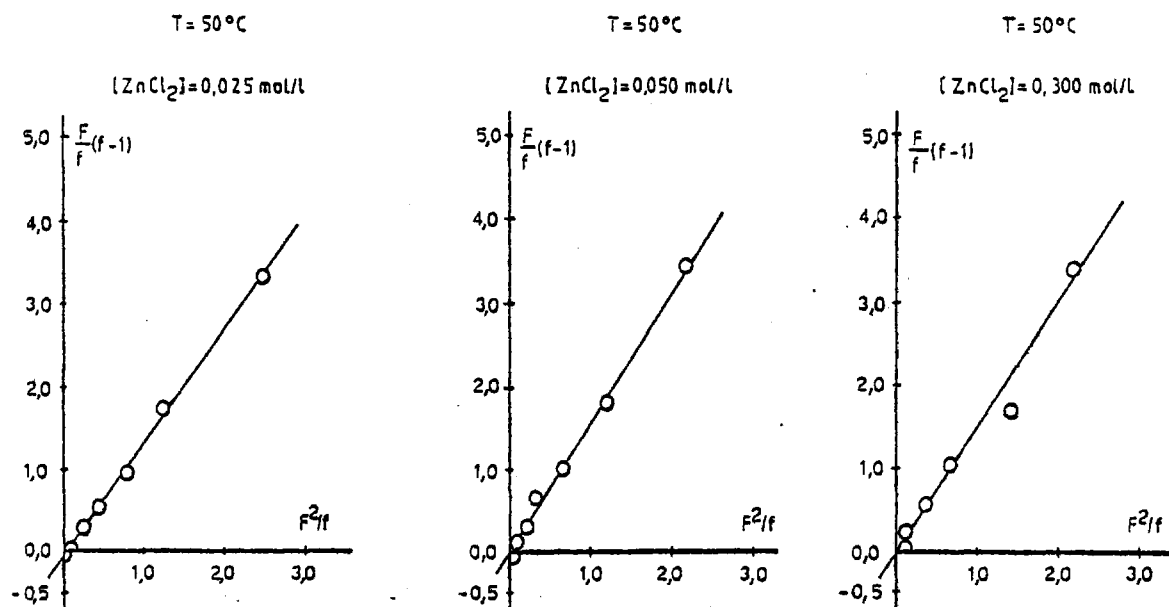


Fig. 17 - Diagramas de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, en presencia de concentraciones variables de ZnCl_2 , a la temperatura de $50 \pm 0.05^\circ\text{C}$.

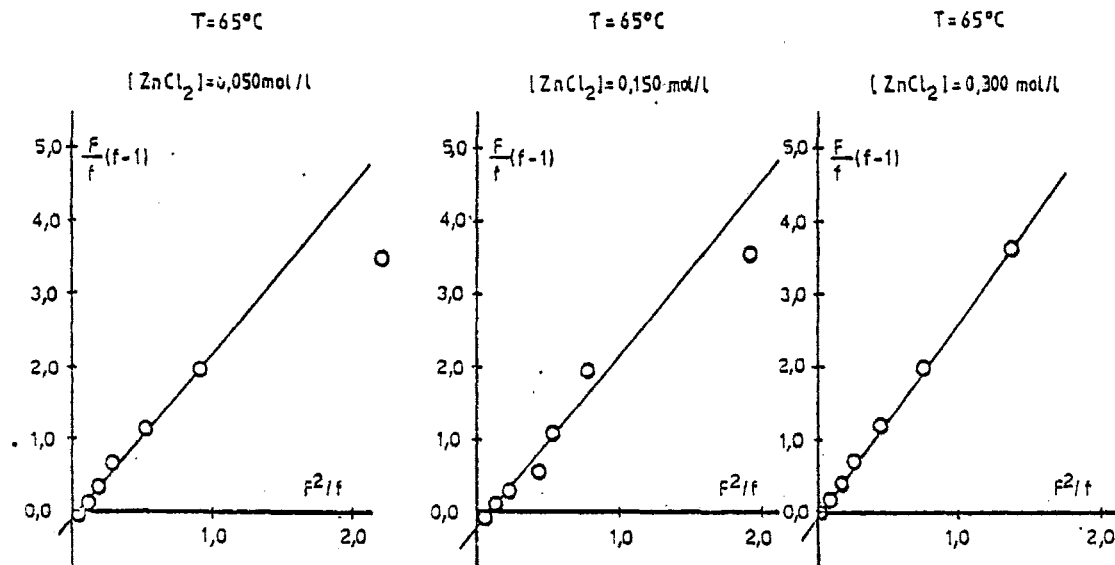
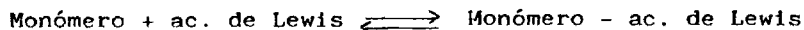


Fig. 18 - Diagramas de Fineman y Ross para la copolimerización radical de MMA-AE, en presencia de concentraciones variables de ZnCl_2 , a la temperatura de $65 \pm 0,05^\circ\text{C}$.

unos valores de relaciones de reactividad aparentes.

Las relaciones de reactividad deducidas de estos diagramas se muestran en la Tabla XVII y sus valores se calcularon por el método de mínimos cuadrados, determinándose los correspondientes errores a partir de las desviaciones standard en las respectivas pendientes y ordenadas en el origen. En la misma Tabla se encuentra también reflejado el resultado obtenido para la copolimerización en ausencia de cloruro de zinc.

Para cada temperatura de reacción considerada las relaciones de reactividad varían con la concentración de agente complejante presente en el medio de reacción. De forma análoga para una concentración constante de cloruro de zinc las relaciones de reactividad varían al hacerlo la temperatura de polimerización ya que la temperatura modifica el equilibrio de formación del complejo



Zubov y col. (78) observan que al realizar en presencia de cloruro de zinc la copolimerización de metacrilato de metilo con acrilato de metilo o con acrilato de butilo, la composición de los copolímeros se aproxima a la de la mezcla en la alimentación al aumentar la concentración de cloruro de zinc y llega a ser prácticamente igual a ella para relaciones $[\text{ZnCl}_2]/[\text{M}_1+\text{M}_2]$ iguales o superiores a 0,2 - 0,3, donde M_1 es metacrilato de metilo y M_2 es acrilato de metilo o acrilato de butilo.

TABLA XVII

Relaciones de reactividad del metacrilato de metilo y acrilato de etilo para la copolimerización radical en presencia de concentraciones variables de cloruro de zinc. Temperaturas de 35, 50 y 65 °C.

| T °C | ZnCl ₂ (mol/l) | r _{MMA} | r _{AE} | r _{MMA} · r _{AE} |
|---------|------------------------------|------------------|-----------------|------------------------------------|
| 35 | 0,000 | 2,13 ± 0,08 | 0,11 ± 0,06 | 0,23 |
| | 0,050 | 2,57 ± 0,05 | 0,12 ± 0,01 | 0,32 |
| | 0,150 | 2,19 ± 0,08 | 0,12 ± 0,03 | 0,27 |
| | 0,300 | 2,23 ± 0,02 | 0,05 ± 0,01 | 0,12 |
| 50 | 0,000 | 2,11 ± 0,10 | 0,14 ± 0,04 | 0,29 |
| | 0,025 | 1,37 ± 0,01 | 0,06 ± 0,01 | 0,09 |
| | 0,050 | 1,55 ± 0,04 | 0,04 ± 0,01 | 0,06 |
| | 0,300 | 1,54 ± 0,04 | 0,04 ± 0,04 | 0,06 |
| 65 | 0,000 | 2,52 ± 0,06 | 0,16 ± 0,04 | 0,40 |
| | 0,050 | 2,29 ± 0,03 | 0,12 ± 0,03 | 0,27 |
| | 0,150 | 2,40 ± 0,35 | 0,20 ± 0,04 | 0,49 |
| | 0,300 | 2,72 ± 0,07 | 0,10 ± 0,01 | 0,27 |

En otras palabras, a esas concentraciones de ZnCl_2 , las relaciones de reactividad de ambos monómeros alcanzan el valor unidad y no varían con un posterior aumento de la concentración de cloruro de zinc. El valor límite de concentración de cloruro de zinc, que permite obtener valores constantes de las relaciones de reactividad, indica que a concentraciones superiores la propagación se produce únicamente por un mecanismo en el que participen las especies complejadas. Zubov (78), postula para esta copolimerización, un mecanismo similar al que propuso en la homopolimerización del metacrilato de metilo y que consiste en que la adición del monómero se produce por transferencia electrónica a través del átomo metálico dando lugar a un complejo cíclico de transición. Si en la copolimerización la propagación se produce por un mecanismo similar, las diferencias de reactividad de los dobles enlaces desaparecen, la composición del copolímero llega a ser igual a la de la mezcla monomérica y los valores aparentes de las relaciones de reactividad se aproximan a la unidad cuando la relación $[\text{ZnCl}_2]/[\text{M}_1+\text{M}_2] \approx 0,2-0,3$ o superior.

En nuestros experimentos la relación $[\text{ZnCl}_2]/[\text{MMA}+\text{AE}]$ se encuentra comprendida entre $2,67 \cdot 10^{-3}$ y $32,00 \cdot 10^{-3}$, valores muy inferiores a los utilizados por Zubov (78), por lo que en las reacciones de propagación intervienen, no sólo las especies monoméricas complejadas, sino también las especies monoméricas libres, estando los valores de las relaciones de reactividad determinados por los efectos que el agente formador de complejos tenga sobre las constantes de velocidad de propagación de ambos monómeros.

La homopolimerización del MMA en presencia de ZnCl_2 ha sido estudiada por diferentes autores (9) (59) (89) (90), los cuales llegan a la conclusión concordante de que la velocidad global de homopolimerización aumenta al hacerlo la concentración de ZnCl_2 . La relación entre la velocidad global de polimerización y la concentración de ZnCl_2 es lineal para bajas concentraciones de ZnCl_2 , mientras que es de un orden superior para concentraciones elevadas. Así, los valores obtenidos por Haeringer (91) e Imoto (10) en la homopolimerización de metacrilato de metilo en presencia de ZnCl_2 a 60 °C utilizando como iniciador AIBN muestran una relación lineal entre R_p y la concentración de cloruro de zinc hasta concentraciones de 0,4 y 0,68 mol.l^{-1} de ZnCl_2 , respectivamente.

El aumento de la velocidad global de polimerización ha sido atribuido a un marcado aumento de la constante de propagación (10) (79) (89), mientras que la constante de terminación permanece inalterada. Por otro lado a bajas concentraciones de ZnCl_2 la velocidad de iniciación no se ve afectada por el ZnCl_2 (90), (92), por lo que la variación de las velocidades globales de polimerización nos darán una estimación de la variación de las constantes de homopropagación para el metacrilato de metilo.

A una determinada concentración de ZnCl_2 podemos estimar semicuantitativamente el efecto del agente formador de complejos sobre la constante de propagación cruzada, teniendo en cuenta los valores de las relaciones de reactividad y los v



res de la velocidad global de homopolimerización previamente determinadas (90). Así a una determinada concentración de ZnCl_2 podemos obtener las relaciones

$$\frac{r}{r^0} ; \frac{R_p}{R_p^0} = \frac{K_{11}}{K_{11}^0} \quad \text{y deducir la relación} \quad \frac{K_{1j}}{K_{1j}^0}$$

donde el superíndice cero se refiere al sistema en ausencia de cloruro de zinc. En la Tabla XVIII, se encuentran recogidos los valores obtenidos para las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo a las temperaturas de polimerización estudiadas.

Como puede observarse, independientemente de la temperatura de polimerización considerada, las constantes de velocidad para la reacción de homopropagación y la reacción de propagación cruzada aumentan al aumentar la concentración de ZnCl_2 lo que indica que el radical en crecimiento de polimetacrilato de metilo complejoado con el ZnCl_2 es más activo que el radical en crecimiento de polimetacrilato de metilo libre tanto frente al metacrilato de metilo como al acrilato de etilo. Teniendo en cuenta que la temperatura afecta a la estabilidad de las especies complejadas (13) (93), los incrementos relativos de las constantes de velocidad para la reacción de homopropagación y para la reacción de propagación cruzada dependen de la temperatura de polimerización utilizada, por tanto, es explicable el hecho de que a diferentes temperaturas no se obtengan el mismo tipo de variación de las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo, al variar la concentración de ZnCl_2 .

TABLA XVIII

Parámetros cinéticos de la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, según la referencia bibliográfica (90).

| T °C | $[ZnCl_2]$ | r_{MMA} | $\frac{r_{MMA}}{r_{MMA}^0}$ | $\frac{K_{ii}}{K_{ii}^0}$ | $\frac{K_{ij}}{K_{ij}^0}$ |
|---------|------------|-----------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 35 | 0,000 | 2,13 | 1 | 1 | 1 |
| | 0,050 | 2,57 | 1,20 | 1,29 | 1,075 |
| | 0,150 | 2,19 | 1,03 | 1,67 | 1,62 |
| | 0,300 | 2,23 | 1,05 | 2,29 | 2,18 |
| 50 | 0,000 | 2,11 | 1 | 1 | 1 |
| | 0,025 | 1,38 | 0,65 | 1,10 | 1,69 |
| | 0,050 | 1,55 | 0,73 | 1,24 | 1,70 |
| | 0,300 | 1,54 | 0,73 | 2,37 | 3,24 |
| 65 | 0,000 | 2,52 | 1 | 1 | 1 |
| | 0,050 | 2,30 | 0,91 | 1,19 | 1,30 |
| | 0,150 | 2,40 | 0,95 | 1,63 | 1,72 |
| | 0,300 | 2,73 | 1,08 | 2,28 | 2,11 |

El acrilato de étilo, como hemos visto anteriormente, es un monómero aceptor capaz de formar complejos de transferencia de carga con el cloruro de zinc. Sin embargo, la tendencia del acrilato de etilo a formar complejos con el cloruro de zinc es inferior a la que presenta el metacrilato de metilo, por lo cual la constante de velocidad para la reacción de homopropagación AE-AE aumentará en menor proporción que la constante de velocidad para la reacción de homopropagación de MMA-MMA al aumentar la concentración de cloruro de zinc. Por otro lado, la reacción de propagación cruzada AE-MMA tendrá similares características que la reacción de propagación cruzada MMA-AE aumentando a medida que lo hace la concentración de cloruro de zinc.

A diferencia de los resultados experimentales obtenidos por Zubov (78), en la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de pequeñas concentraciones de cloruro de zinc las relaciones de reactividad no alcanzan valores constantes, ni valores próximos a la unidad lo que indica que las reacciones de propagación no se producen exclusivamente a través del complejo cíclico de transición propuesto por Zubov (78). En el medio de reacción existen, indudablemente especies complejadas y especies libres.

Las reactividades de las especies libres de metacrilato de metilo y acrilato de etilo son diferentes a las reactividades de las especies complejadas de dichos monómeros. Por otro lado, dada la diferente tendencia hacia la formación de comple

jos de los dos monómeros la fracción molar de especies complejadas será distinta ; por lo que su contribución a la copolimerización global dependerá de las concentraciones de cada uno de los monómeros y del haluro metálico. El esquema cinético será similar al propuesto por Zubov (78) con la diferencia de que en nuestro caso, se considera que dada la relativamente baja concentración de especies complejadas la contribución de las reacciones de homopropagación y propagación cruzada que se producen mediante reacciones de adición de monómeros complejados a radicales complejados, es despreciable. El desarrollo de este esquema cinético ha sido publicado (95) y conduce a una ecuación similar a la de Lewis y Mayo, con unas relaciones de reactividad aparentes que vienen expresadas por :

$$r_M = \frac{K_{MM}(1 - f_M) + 2K_{MM}''f_M}{K_{MA}(1 - f_A) + 2K_{MA}''f_A}$$

$$r_A = \frac{K_{AA}(1 - f_A) + 2K_{AA}''f_A}{K_{AM}(1 - f_M) + 2K_{AM}''f_M}$$

donde f_M y f_A son las fracciones molares de complejo del monómero M (metacrilato de metilo) y del monómero A (acrilato de etilo) y K_{MM} , K_{MA} , K_{AA} y K_{AM} son las constantes de adición a un extremo radical en crecimiento de monómeros libres y K_{MM}'' , K_{MA}'' , K_{AM}'' y K_{AA}'' son las constantes de adición a un extremo radical en crecimen-

to de monómeros complejados.

Como puede observarse, las relaciones de reactividad aparentes dependen de las constantes de adición de especies monoméricas o radicales puras y de las constantes de adición de especies monoméricas o radicales en forma de complejo, así como de las fracciones molares de complejo para ambos monómeros o dicho de otra forma de la tendencia de cada uno de los monómeros hacia la formación del correspondiente complejo.

CAPITULO III

ESTUDIO CINETICO DE LA COPOLIMERIZACION RADICAL DE
METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO
EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

INTRODUCCIÓN

En las reacciones de homopolimerización y copolimerización por vía radical, el consumo de los monómeros se produce fundamentalmente en la etapa de propagación cuando los coeficientes de velocidad son independientes del tamaño del radical y la longitud de la cadena es suficientemente grande. En estas condiciones, la velocidad de copolimerización, vendrá definida como el número de unidades comonoméricas que se adicionan a las cadenas radicales en crecimiento por unidad de tiempo.

La expresión de la ecuación cinética global en una copolimerización convencional, depende de los mecanismos que diferentes autores han postulado para explicar el comportamiento cinético de la etapa de terminación. Dichos mecanismos, así como las correspondientes ecuaciones cinéticas, han sido revisados (94) (95) y en un reciente trabajo (96) se ha llegado a la conclusión de que las distintas ecuaciones cinéticas que expresan la velocidad global de copolimerización no pueden aplicarse cuantitativamente, ya que en las distintas teorías sobre la etapa de terminación no se han considerado todos los factores que pueden influenciarla. La introducción de nuevas variables en el esquema cinético complica de forma extraordinaria la ecuación de velocidad, por lo que, en los momentos actuales no se conocen con exactitud el mecanismo íntimo de la copolimerización convencional.

Teniendo esto en cuenta, la presencia de ácidos de Lewis en el medio de reacción, complica en mayor grado el esquema cinético de copolimerización, por lo que, los escasos estudios de velocidad de copolimerización en estos sistemas se han enfocado desde un punto de vista cualitativo. El objetivo es conocer la distinta influencia que la modificación de las condiciones de reacción ejerce sobre los valores de la velocidad global de copolimerización y buscar soportes que justifiquen los mecanismos de reacción propuestos.

Como ha quedado señalado en la introducción del segundo Capítulo de esta Memoria para explicar la influencia de un ácido de Lewis en la copolimerización radical se han propuesto tres tipos de mecanismos :

1. Homopolimerización de un complejo formado por el ácido de Lewis - monómero aceptor - monómero donador.
2. Formación de un complejo doble al final del radical en propagación.
3. Copolimerización radical convencional.

Sobre la base del primer mecanismo se han realizado estudios cinéticos que indican que la velocidad de iniciación presenta órdenes diferentes de reacción con respecto a la concentración del complejo molecular ternario según sea la relación ácido de Lewis : monómero aceptor : monómero donador (97) (98). Por otro

lado, se ha observado que cuando la concentración de haluro metálico permanece constante la velocidad global de copolimerización alcanza un máximo para una relación equimolecular de monómeros en la alimentación (97) (98).

Sobre la base del segundo mecanismo se ha puesto de manifiesto que la velocidad global de copolimerización es de orden cero con respecto a la concentración de especies monoméricas libres y de orden uno con respecto a la concentración del complejo binario formado entre el monómero aceptor y el ácido de Lewis (64).

El mecanismo de copolimerización convencional atribuye los cambios de velocidad de reacción en presencia de ácidos de Lewis a un aumento de la constante de propagación cruzada como consecuencia de la coordinación que se produce entre el monómero aceptor y el ácido de Lewis (65) (66) (78).

Como ha señalado Furukawa (99) es indudable que, el conocimiento de las variaciones de la velocidad global de copolimerización en función de la concentración de ácido de Lewis y en función de la composición monomérica en la alimentación proporciona datos imprescindibles para confirmar o deshechar un determinado mecanismo de reacción.

En el segundo Capítulo de esta Memoria, se ha llegado a la conclusión de que las variaciones de las relaciones de reactividad que se observan al variar la concentración de cloruro de

zinc, son una consecuencia de las diferentes fracciones molares de monómeros libres y monómeros complejados presentes en el medio de reacción. Si esta conclusión es cierta, y teniendo en cuenta la diferente reactividad de las especies libres y especies complejadas, la velocidad global de copolimerización dependerá no sólo de la concentración de ácido de Lewis sino también de la composición monomérica en la alimentación, por lo que en este Tercer Capítulo se estudia la cinética global de copolimerización, a 50°C, de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc.

3.1. - METODOS EXPERIMENTALES

La purificación de reactivos, la preparación de complejos, las reacciones de copolimerización y el aislamiento de los copolímeros, se llevaron a cabo siguiendo las técnicas descritas en el Capítulo I y II de esta Memoria.

3.2. - ESTUDIO CINÉTICO DE LA COPOLIMERIZACIÓN RADICAL DE METACRILATO DE METILO - ACRILATO DE ETILO EN PRESENCIA DE CLORURO DE ZINC

Se ha determinado la velocidad global de copolimerización radical de metacrilato de metilo (MMA) - acrilato de etilo (AE) en masa, a 50 °C, en presencia de concentraciones variables de cloruro de zinc (ZnCl_2), utilizando como iniciador un 0,3% molar de 2-2'azobisisobutironitrilo (AIBN) con respecto a la concentración global de monómeros. El contenido de metacrilato de metilo en la mezcla inicial de monómeros se varió desde un 30 a un 80% molar. Las concentraciones de cloruro de zinc estuvieron comprendidas entre 0,0 y 0,3 moles/litro. La conversión de monómeros a copolímeros se determinó gravimétricamente.

Un ejemplo de la variación del porcentaje de conversión con el tiempo de reacción se muestra en la Figura 19. Como puede observarse, se obtienen una serie de líneas rectas que pasan por el origen.

La linealidad de estas representaciones nos indica que el proceso de polimerización es aparentemente de primer orden con respecto a la concentración global de monómeros al menos hasta conversiones del orden del 25%, y puede expresarse mediante la relación

$$\ln \frac{1}{1-x} = K t \quad [55]$$

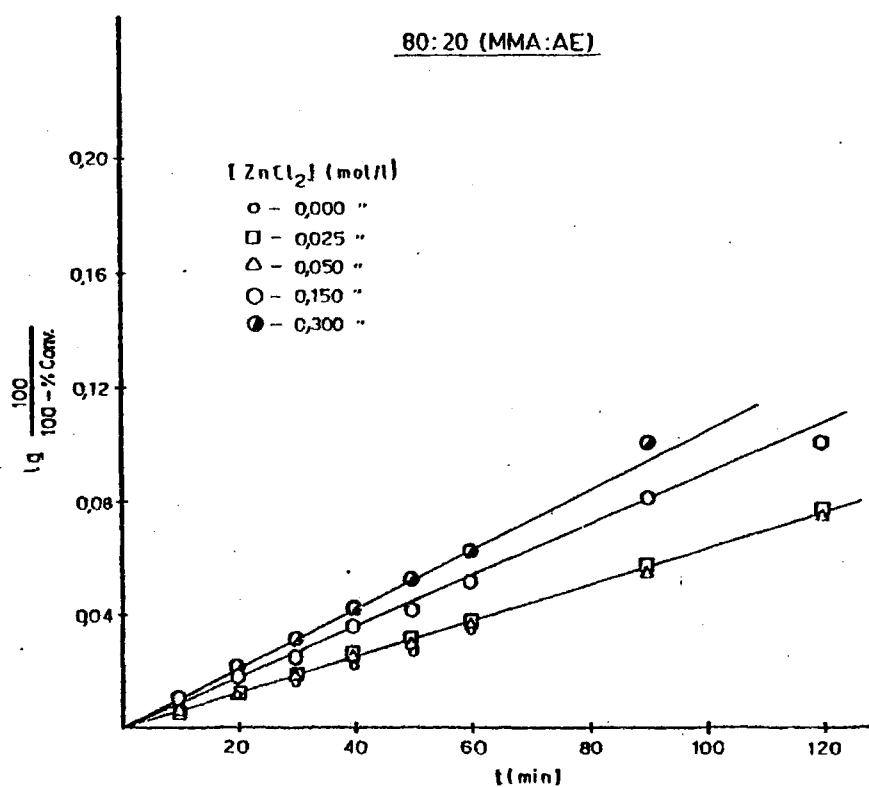


Fig. 19 - Cinética de copolimerización radical de MMA-AE a 50 °C.

donde x es la conversión, K la constante de velocidad de primer orden y t el tiempo de polimerización.

La velocidad global de polimerización (R_p) se muestra en la Tabla XIX, para las diferentes composiciones molares de MMA:AE utilizadas en la alimentación a las distintas concentraciones de cloruro de zinc empleadas.

En la Figura 19, se representa la variación de la conversión frente al tiempo de reacción para una composición en la alimentación de 80:20 de MMA:AE. Como puede observarse la pendiente de las rectas obtenidas (constante de velocidad), y por tanto la velocidad global de copolimerización, aumenta al hacerlo la concentración de cloruro de zinc. Resultados similares se obtienen para cada una de las composiciones en la alimentación utilizadas, como se muestra en la Figura 20, donde se representa la velocidad global de copolimerización en función de la concentración de cloruro de zinc.

Sin embargo, aunque la velocidad global de copolimerización aumenta al hacerlo la concentración de cloruro de zinc, su variación depende de la relación de MMA:AE utilizada en la alimentación. Así para composiciones en la alimentación de MMA:AE = 80:20, existe una variación lineal de la velocidad con la concentración de cloruro de zinc. Un hecho análogo se produce en la homopolimerización de metacrilato de metilo en presencia de concentraciones de cloruro de zinc similares a las utilizadas por nosotros (9) (100).

TABLA XIX

Velocidades globales de polimerización (R_p) para la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo, a 50 °C, en presencia de concentraciones variables de $ZnCl_2$.

| $[ZnCl_2]$ mol.l ⁻¹ | $R_p \cdot 10^2$ (mol. l ⁻¹ .s ⁻¹) | | | | |
|-----------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|
| | 80:20 | 60:40 | 50:50 | 40:60 | 30:70 |
| 0,000 | 0,0180 | 0,0220 | 0,0248 | 0,0259 | 0,0288 |
| 0,025 | 0,0216 | 0,0277 | 0,0256 | 0,0287 | 0,0360 |
| 0,050 | 0,0216 | 0,0249 | 0,0259 | 0,0288 | 0,0342 |
| 0,150 | 0,0288 | 0,0275 | 0,0290 | 0,0309 | 0,0396 |
| 0,250 | - | 0,0324 | 0,0349 | 0,0396 | 0,0505 |
| 0,500 | 0,0385 | 0,0403 | 0,0432 | 0,0479 | 0,0594 |

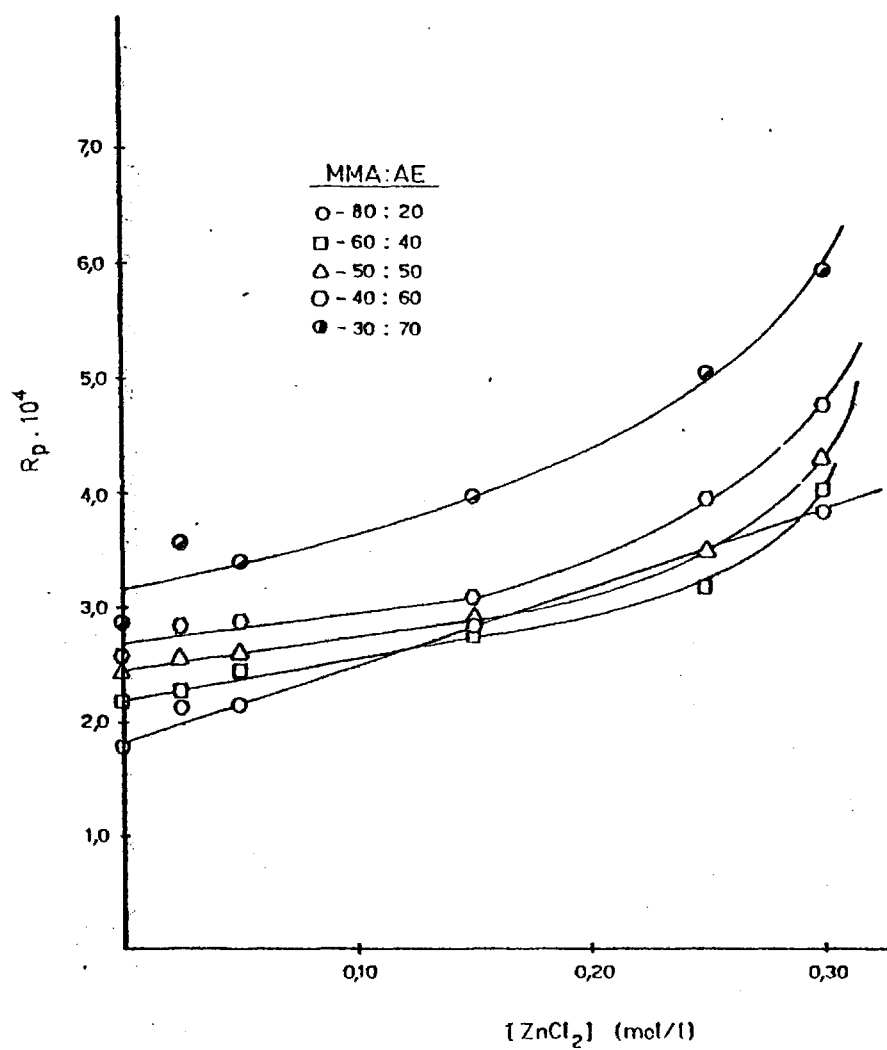


Fig. 20 - Variación de la velocidad global de copolimerización (R_p) con la concentración de cloruro de zinc.

Para las demás relaciones monoméricas utilizadas en la alimentación, la velocidad de polimerización se aleja de este comportamiento existiendo una variación lineal de la velocidad para pequeñas concentraciones de cloruro de zinc (0,025 - 0,050 moles/litro) ; mientras que para concentraciones más elevadas la velocidad experimenta un crecimiento más rápido.

Efectos similares a la variación de la velocidad de polimerización (R_p) con la concentración de ácido de Lewis según que existan en el medio de reacción pequeñas o elevadas concentraciones se han descrito en las copolimerizaciones de estireno con metacrilato de metilo o acrilonitrilo en presencia de sesquicloruro de etil aluminio (13) y en presencia de cloruro de zinc (65) (78).

Por otro lado para una misma concentración de cloruro de zinc la constante de velocidad K_p (y por tanto R_p) varía con la relación monomérica utilizada en la alimentación siendo mayor la velocidad al aumentar la fracción molar de acrilato de etilo. Un ejemplo de este hecho se muestra en la Figura 21, en la que se representa la conversión frente al tiempo para las distintas composiciones utilizadas en la alimentación cuando la concentración de cloruro de zinc en el medio de reacción es de 0,300 mol/l.

Como se muestra en la figura 22, cuando la copolimerización se efectúa en ausencia de cloruro de zinc la velocidad experimenta un aumento lineal con la fracción molar en la alimentación de acrilato de etilo (FAE) en el intervalo (0,2 - 0,7), lo

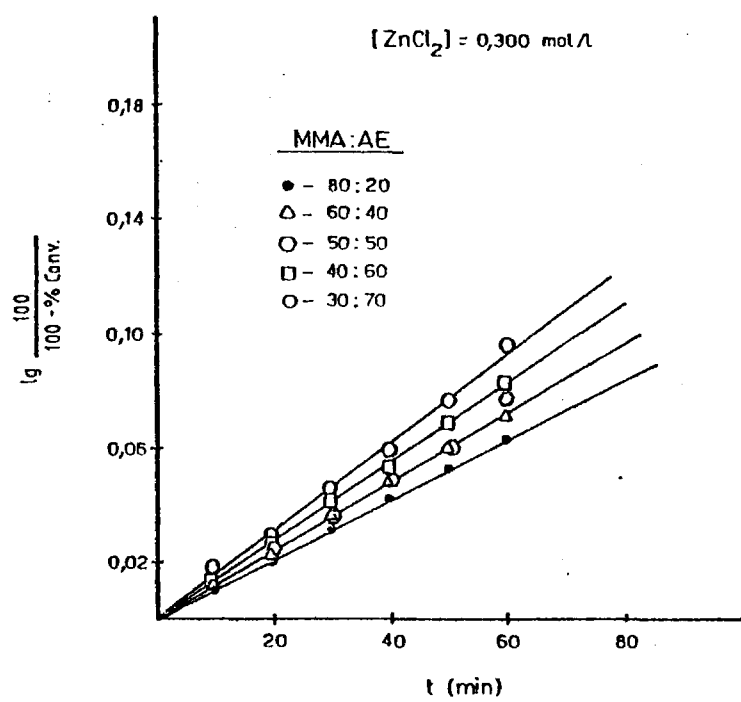


Fig. 21 - Cinética de copolimerización radical de MMA-AE a 50 °C.

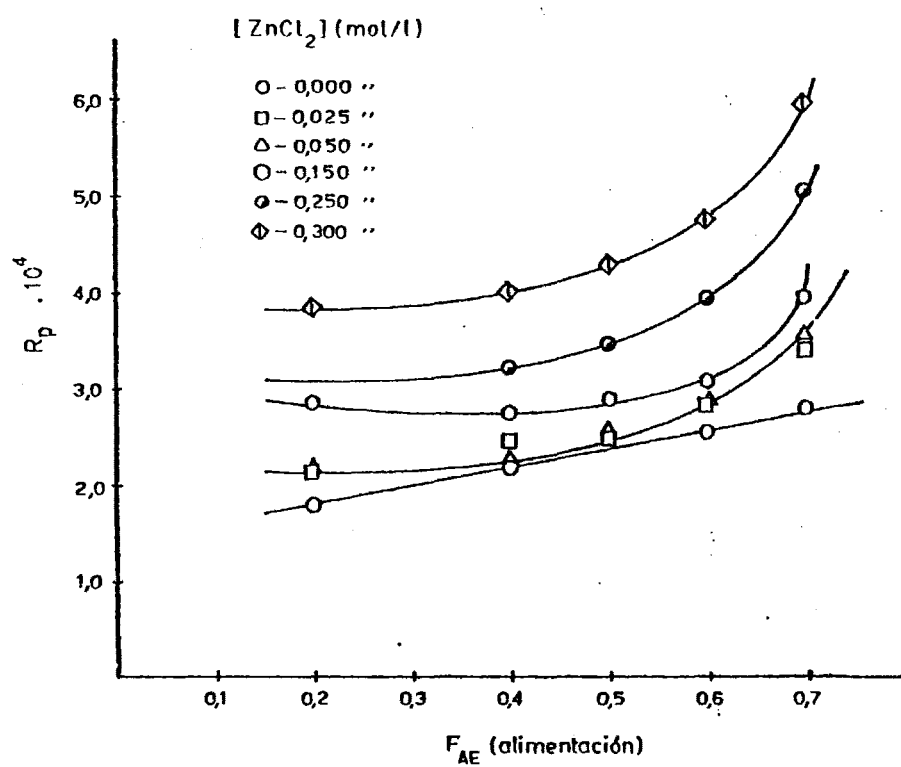


Fig. 22 - Variación de la velocidad global de copolimerización con la fracción molar de acrilato de etilo en la alimentación

cual puede atribuirse como se ha puesto de manifiesto en el Capítulo I de esta Memoria a la mayor reactividad del acrilato de etilo.

Cuando la copolimerización se efectúa en presencia de diferentes concentraciones de cloruro de zinc, independientemente de la composición en la alimentación, los valores de las velocidades son siempre superiores a los valores correspondientes en ausencia de cloruro de zinc.

Para pequeñas concentraciones de cloruro de zinc (0,025 - 0,050 mol/l.) las variaciones de la velocidad al modificar la concentración de cloruro de zinc de 0,025 a 0,050 son prácticamente despreciables, lo que nos indica que en este intervalo de concentraciones de ZnCl_2 , debido a que las concentraciones de agente complejante son pequeñas, el número de especies complejadas de MMA-ZnCl_2 y AE-ZnCl_2 será muy pequeño, prácticamente despreciable, y como consecuencia serán las especies monoméricas libres las que controlen fundamentalmente la reacción. Sin embargo para concentraciones de cloruro de zinc más elevadas (0,050 - 0,300 mol/l.) las variaciones que experimenta la velocidad son muy apreciables hecho que puede ser atribuido a una mayor participación de especies más reactivas, es decir de las especies complejadas MMA-ZnCl_2 y AE-ZnCl_2 en la reacción global de polimerización. En la copolimerización de estireno con metacrilato de metilo o acrilonitrilo en presencia de sesquicloruro de etil aluminio (13) y en presencia de cloruro de zinc (65) (78) se han obser

vado variaciones de la velocidad de polimerización con la composición monomérica inicial.

Asimismo puede observarse que, cuando se utiliza una concentración fija de cloruro de zinc, las variaciones de velocidad son pequeñas para fracciones molares de acrilato de etilo inferiores o iguales al 50 %, mientras que la velocidad sufre un marcado aumento cuando se utilizan composiciones superiores al 50 % molar de acrilato de etilo en la alimentación.

El examen de la velocidad de copolimerización en función de la composición monomérica puede darnos una idea del tipo de mecanismo. Si la copolimerización transcurre por un mecanismo tradicional de adición, la velocidad, R_p , dependerá de la composición monomérica y de la concentración de agente complejante ; mientras que si el mecanismo de copolimerización envuelve la homopolimerización de un complejo ternario la concentración de dicho complejo se verá afectada por la concentración del ácido de Lewis, pero la composición de dicho complejo no se verá afectada por la cantidad de agente complejante y consecuentemente para cada concentración de cloruro de zinc se obtendría un máximo de velocidad a una determinada composición monomérica en la alimentación (99).

Los resultados obtenidos, nos muestran que la velocidad de polimerización es función de la composición monomérica y de la concentración de agente complejante lo cual nos sugiere que la reacción transcurre por un mecanismo tradicional de adición

en el que participarán las especies monoméricas libres y las especies complejadas.

Por otro lado la posición de la curvatura que se observa en la representación de la velocidad, R_p , en función de la concentración de $ZnCl_2$ no depende de la relación monomérica lo que nos induce a pensar que el valor del exponente sobre la concentración de $ZnCl_2$ en la ecuación empírica que expresa la dependencia de la velocidad R_p sobre la concentración de $ZnCl_2$ no es constante sino que es función de la concentración de $ZnCl_2$. La representación logarítmica de la Figura 23, nos indica que para la relación monomérica de MMA:AE igual a 80:20, existe un único orden de reacción en todo el intervalo de concentraciones de cloruro de zinc cuyo valor es de 0,28 hecho que concuerda con la variación lineal de la velocidad con la concentración de cloruro de zinc que puede atribuirse a que la participación de las especies de acrilato de etilo es tan pequeña frente a las especies de metacrilato de metilo, que prácticamente el sistema se comporta como si fuera un homopolímero de metacrilato de metilo.

Para las demás composiciones monoméricas utilizadas el valor del exponente es aproximadamente cero en el intervalo de concentraciones de $ZnCl_2$ comprendido entre 0,025 y 0,050 mol/l., mientras que es aproximadamente 0,55 en el intervalo comprendido entre 0,150 y 0,300 mol/l. de $ZnCl_2$.

Estos hechos sugieren la coexistencia de dos diferentes mecanismos de reacción en uno de los cuales participan las

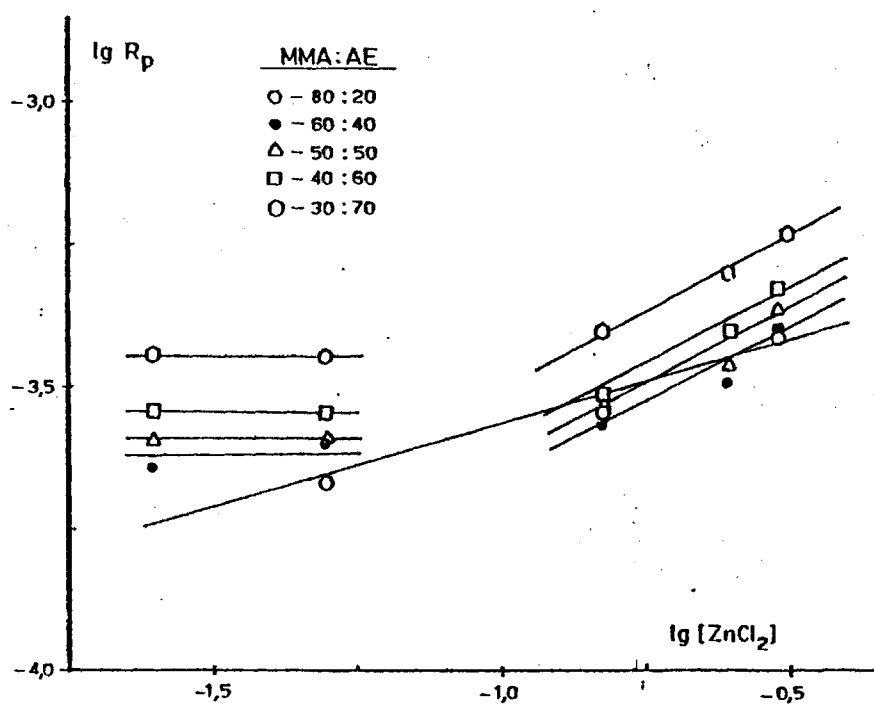


Fig. 23 - Dependencia del $\lg R_p$ con el $\lg [ZnCl_2]$ para la copolimerización radical de MMA-AE en presencia de $ZnCl_2$.

especies monoméricas libres y en el otro las especies monoméricas complejadas. La proporción mutua de estos dos mecanismos estará condicionada por la concentración del ácido de Lewis. El pequeño incremento de velocidad para bajas concentraciones de cloruro de zinc así como el orden cero con respecto a la concentración de cloruro de zinc nos indica que la reacción está fundamentalmente controlada por las especies monoméricas libres, mientras que la curvatura que se observa en la Figura 23, a partir de concentraciones de 0,150 mol/l. de ZnCl_2 , así como el orden de reacción con respecto a la concentración de cloruro de zinc, implica que la participación de especies monoméricas complejadas llega a ser efectiva en el intervalo de concentraciones de ZnCl_2 comprendido entre 0,150 a 0,300 mol/l.

Efectos similares de valores del exponente sobre la concentración del ácido de Lewis se han descrito en las copolimerizaciones de acrilonitrilo-estireno en presencia de ZnCl_2 (101) y en la copolimerización de metacrilato de metilo-estireno en presencia de sesquicloruro de etil aluminio (135).

Con objeto de conocer el incremento de velocidad debido a la presencia de especies complejadas en el sistema de reacción, para cada una de las fracciones molares utilizadas se obtuvieron las velocidades relativas de copolimerización (R_p/R_p^0), siendo R_p^0 la velocidad global de copolimerización en ausencia de cloruro de zinc.

En la Figura 24, se representan las velocidades relati

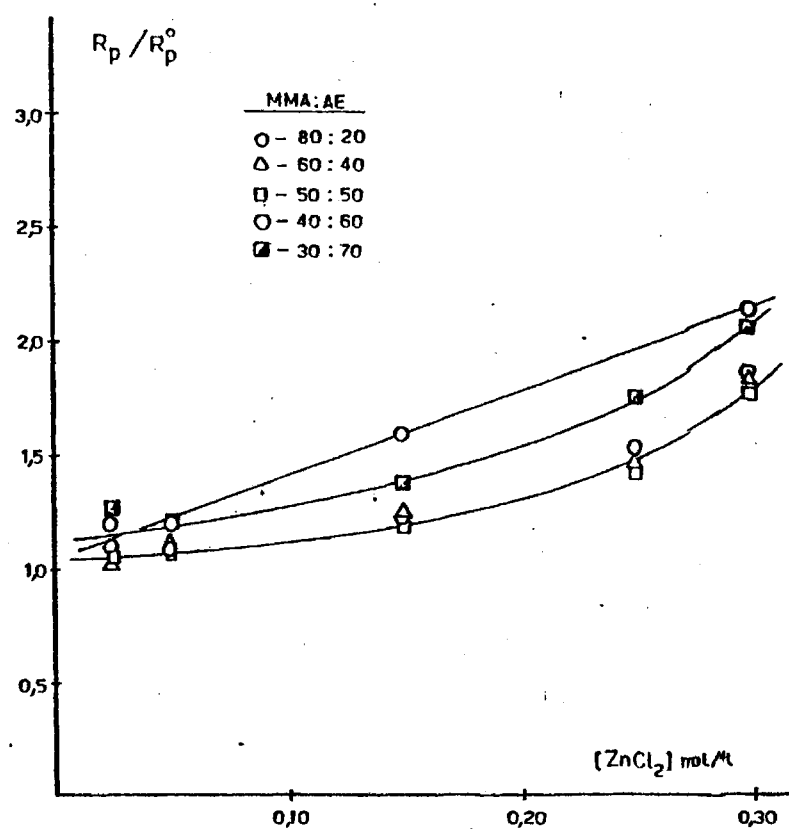


Fig. 24 - Variación de la velocidad relativa de copolimerización R_p/R_p^0 con la concentración de cloruro de zinc.

vas en función de la concentración de cloruro de zinc y como puede observarse dichas velocidades aumentan al hacerlo la concentración de ZnCl_2 , pero, dicho aumento depende de las fracciones molares monoméricas utilizadas en la alimentación. Así, para la composición de MMA:AE igual a 80:20 existe una variación lineal de la velocidad relativa respecto de la concentración de ZnCl_2 mientras que para las demás composiciones utilizadas, las velocidades no varían linealmente con la concentración de ácido de Lewis, sino que para pequeñas concentraciones de cloruro de zinc (intervalo 0,025 a 0,050 mol/l.) la velocidad relativa experimenta ligeras variaciones, mientras que para concentraciones más elevadas de cloruro de zinc (intervalo 0,150 a 0,300 mol/l.) la velocidad relativa experimenta un marcado incremento con la concentración de ZnCl_2 .

Los incrementos de velocidad relativa son superiores para las composiciones en la alimentación extremas (80:20 y 30:70 de MMA:AE) que para composiciones intermedias (60:40 50:50 y 40:60 de MMA:AE). El orden de los incrementos de velocidad relativa en función de la composición en la alimentación es :

$$80:20 > 30:70 > 60:40 \approx 50:50 \approx 40:60$$

Lo anteriormente expuesto puede comprobarse claramente al representar la velocidad relativa frente a la fracción molar de acrilato de etilo en la alimentación. Dicha representación se muestra en la Figura 25, donde puede observarse que independientemente de la concentración de ZnCl_2 utilizada, las curvas pre-

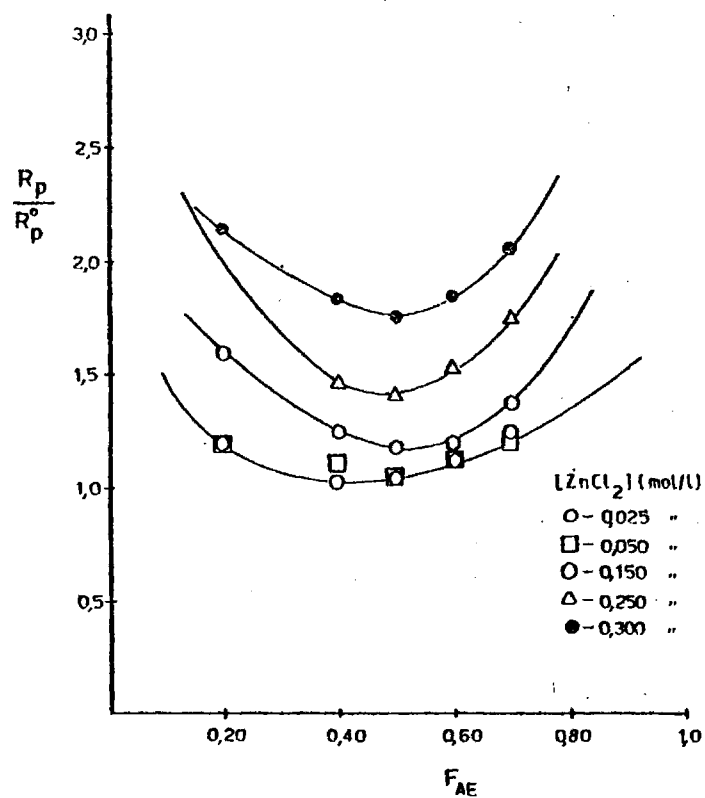


Fig. 25 - Variación de la velocidad relativa de copolimerización (R_p/R_p^0) con la fracción molar de acrilato de etilo en la alimentación, para las diferentes concentraciones de cloruro de zinc utilizadas.

sentan valores mínimos para composiciones intermedias en la alimentación.

Para explicar estos hechos tenemos que considerar que el metacrilato de metilo y el acrilato de etilo forman complejos con el ZnCl_2 . La formación de dichos complejos ha sido discutida en el 2º Capítulo en base a los resultados obtenidos por RMN. De ello se deduce que la tendencia hacia la formación del correspondiente complejo con el ZnCl_2 es muy superior para el metacrilato de metilo que para el acrilato de etilo, siendo a su vez más estable el complejo MMA-ZnCl_2 que el AE-ZnCl_2 . Por tanto en las composiciones ricas en metacrilato de metilo (80%), las especies complejadas presentes en el sistema de reacción serán preferentemente especies MMA-ZnCl_2 y las especies monoméricas libres serán metacrilato de metilo en concentración elevada y acrilato de etilo en pequeña concentración; esto explica que R_p/R_p^0 varíe linealmente con la concentración de ZnCl_2 como ocurre en la homopolimerización del metacrilato de metilo (9) (58), (90) (102).

Para las composiciones intermedias se produce un aumento del contenido de acrilato de etilo, por lo que aumentan las especies monoméricas libres que poseen mayor reactividad, a su vez el número de especies de AE-ZnCl_2 será mayor, si bien su número será menor que las especies complejadas de MMA-ZnCl_2 ya que las concentraciones de ambos monómeros son similares y el metacrilato de metilo presenta una mayor tendencia hacia la formación del correspondiente complejo con el ZnCl_2 . Entre la mayor reactividad del acrilato de etilo y el menor número de especies comple

jadas de MMA-ZnCl₂ se establece una competencia que da lugar a que la variación de la velocidad relativa, R_p/R_p^0 , con respecto a la concentración de ZnCl₂ sea prácticamente igual para las composiciones intermedias de acrilato de etilo.

Para composiciones ricas en acrilato de etilo (70 %) aumentarán las especies complejadas AE-ZnCl₂ y las especies monoméricas libres serán predominantemente especies de acrilato de etilo, por lo que para estas composiciones la copolimerización estará gobernada por la reactividad de las especies libres y complejadas de acrilato de etilo.

Los hechos anteriormente descritos, para la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de ZnCl₂ nos confirman que el mecanismo cinético por el que transcurre la reacción es el mecanismo de adición normal, semejante a los desarrollos realizados por Zubov (78) y Yabumoto (65) para la copolimerización de monómeros vinílicos en presencia de ácidos de Lewis.

141

RESUMEN GENERAL

Y

CONCLUSIONES

1. La copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo se ha realizado en masa, utilizando como iniciador 2-2'azobisisobutironitrilo, a 35, 50 y 65 °C, modificando a cada temperatura el medio de reacción por introducción de diferentes concentraciones de cloruro de zinc.

Independientemente de la temperatura y de la concentración de cloruro de zinc, las relaciones de reactividad del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo son, respectivamente, superiores e inferiores a la unidad, lo que nos indica que en las condiciones experimentales utilizadas, tanto el radical metacrílico como el radical acrílico reaccionan preferentemente con el metacrilato de metilo.

2. Cuando la copolimerización de metacrilato de metilo - acrilato de etilo se realiza en ausencia de cloruro de zinc, la variación de las relaciones de reactividad con la temperatura pone de manifiesto que las reacciones de homopropagación de ambos monómeros están favorecidas entrópicamente, mientras que están favorecidas energéticamente las reacciones de propagación cruzada.

Los valores de los incrementos de las entropías de activación indican que la reacción de homopropagación del radical metacrílico está mucho más favorecida que la reacción de homopropagación del radical acrílico ; mientras que los valores de

los incrementos de energía de activación indican que la reacción de adición entre el radical acrilato de etilo y el metacrilato de metilo monómero está más favorecida que la reacción de adición entre el radical metacrilato de metilo y el acrilato de etilo monómero.

3. En ausencia de cloruro de zinc, la distribución de las unidades monoméricas en la cadena polimérica es similar a las tres temperaturas consideradas.

Los resultados obtenidos indican que la longitud de secuencias de metacrilato de metilo aumenta a medida que aumenta la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación, existiendo secuencias de más de diez unidades para fracciones molares en la alimentación superiores al 40% de metacrilato de metilo.

4. Los copolímeros de metacrilato de metilo-acrilato de etilo, obtenidos a 50 °C en ausencia de cloruro de zinc presentan dos temperaturas de transición vítreas para composiciones de metacrilato de metilo en la alimentación iguales o superiores al 50%. Los datos de fraccionamiento de los copolímeros indican que éstos son químicamente homogéneos, por lo que, la aparición de la segunda temperatura de transición vítrea ha sido atribuida a la presencia de largas secuencias de metacrilato

de metilo en la cadena polimérica cuando se utilizan en la alimentación fracciones molares de metacrilato de metilo iguales o superiores al 50 %.

5. Al realizar la copolimerización radical de metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc el medio de reacción se modifica. El cloruro de zinc forma complejos de coordinación con ambos monómeros dando lugar a un desplazamiento de la nube electrónica de los dobles enlaces que origina un aumento de la reactividad de los monómeros.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de RMN indican que el metacrilato de metilo posee mayor tendencia que el acrilato de etilo hacia la formación del correspondiente complejo con el cloruro de zinc.

6. El sistema de copolimerización metacrilato de metilo - acrilato de etilo en presencia de cloruro de zinc se caracteriza por la presencia de cuatro especies activas (monómeros libres y monómeros complejados) que dan lugar a un esquema cinético cuya etapa de propagación comprende 16 reacciones de adición. El desarrollo de este esquema cinético conduce a una ecuación de composición similar a la de Lewis - Mayo, en la que las relaciones de reactividad son función de las fracciones molares de las especies complejadas y de las constantes de velocidad de

homopropagación y propagación cruzada de las especies monoméricas libres, de las especies monoméricas complejadas y de éstas con aquéllas.

7. Cuando la copolimerización de metacrilato de metilo - acrilato de etilo se realiza en presencia de cloruro de zinc, las relaciones de reactividad varían con la concentración de agente complejante y el orden de su variación depende de la temperatura de polimerización, como consecuencia, de que la temperatura de polimerización y la concentración de agente complejante condicionan la fracción molar de especies complejadas en el sistema de reacción.

8. La velocidad global de copolimerización para el sistema metacrilato de metilo - acrilato de etilo es función de la composición monomérica en la alimentación y de la concentración de cloruro de zinc presente en el sistema de reacción, lo que nos indica que la reacción transcurre por un mecanismo de adición en el que participan especies monoméricas libres y especies monoméricas complejadas.

9. La participación de especies monoméricas libres y especies monoméricas complejadas en el proceso de copolimerización hace

que los valores de las velocidades relativas de copolimerización (velocidad global de copolimerización en presencia de cloruro de zinc / velocidad global de copolimerización en ausencia de cloruro de zinc) presenten, independientemente de la concentración de cloruro de zinc utilizada, un mínimo para composiciones intermedias en la alimentación como consecuencia de la competencia entre la mayor reactividad del acrilato de etilo y la mayor tendencia del metacrilato de metilo a formar especies complejadas.

10. El proceso de copolimerización es de primer orden con respecto a la concentración de monómeros y de orden variable con respecto a la concentración de cloruro de zinc. Para la fracción molar de metacrilato de metilo en la alimentación igual al 80% el orden de reacción con respecto a la concentración de cloruro de zinc es de 0,28. Para las demás fracciones molares consideradas el orden de reacción con respecto a la concentración de cloruro de zinc es cero en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,025 y 0,050 mol/l, mientras que dicho orden es igual a 0,55 en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0,150 y 0,300 mol/l.

27

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. J.E. Ham. Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology 4 165 (1966)
2. F.R. Mayo y F.M. Lewis. J. Am. Chem. Soc., 66 1594 (1944)
3. T. Alfrey Jr. y G. Goldfinger. J. Chem. Phys., 12 205 (1944)
4. L.J. Young en "Polymer Handbook" Seg. Ed. Editado por J. Brandrup y E.H. Immergut. John Wiley. New York (1975)
5. R.F. O'Driscoll. J. Macromol Sci. Chem. A 1 643 (1967)
6. E.L. Madruga y J. San Román. Rev. Plast. Mod., 262 464 (1977)
7. E. Tschida, T. Tomono y H. Sano. Makromol. Chem., 151 245 (1972)
8. C. Pichot, E. Zaganaiasis y A. Guyot. J. Polym. Sci. Symp 52 55 (1975)
9. M. Imoto, T. Otsu y S. Shimizu. Makromol. Chem. 65 174 (1963)
10. M. Imoto, T. Otsu y Y. Harada. Makromol. Chem 65 180 (1963)
11. M. Imoto, T. Otsu y M. Nakabayashi. Makromol. Chem., 65 194 (1963)
12. N.G. Gaylord. Polymer Preprints 11 27 (1970)
13. H. Hirai. J. Polym. Sci. Macromol Rev. 11 47 (1976)
14. N. Grassie, B.J.D. Torrance, J.D. Fortune y J.D. Gemmell. Polymer 6 653 (1965)

15. J.C. Bevington y D.O. Harris. J. Polym. Sci. B 5 799 (1967)
16. G. Market. Makromol. Chem. 103 109 (1967)
17. T. Kagiya y Y. Sumida. Polym. J. 1 137 (1970)
18. K.F. O'Driscoll. J. Macromol. Sci. Chem. A 3 307 (1969)
19. I.K. Varma y S. Patnaik. Eur. Polym. J. 13 175 (1977)
20. M.S. Choudhary y I.K. Varma. Eur. Polym. J. 15 957 (1979)
21. C.A. Barson y M.S. Rizvi. Eur. Polym. J. 6 241 (1970)
22. C.A. Barson y M.J. Turner. Eur. Polym. J. 10 917 (1974)
23. I. Skeit. J. Am. Chem. Soc. 68 1781 (1946)
24. E. Meyer y G.G. Lowry. J. Polym. Sci. A 32 2483 (1965)
25. O. Fusch y W. Schneider. Polymer Fractionation (M.J.R. Cantow, ed.) Academic Press. New York. London (1967)
26. R.H. Hoffman, S. Schneider y G. Rosen. Ind. Eng. Chem. 56 51 (1964)
27. L.F. Beste y H.K. Hall. J. Macromol Sci. Chem. 1 122 (1966)
28. J.T. O'Toole. J. Macromol Sci. Chem. A 2 183 (1968)
29. G. Odian, Principles of Polymerization. Mc Graw Hill, Book Company. New York (1970)
30. M. Fineman y S.D. Ross. J. Polym Sci. 5 259 (1950)

31. C.H. Bamford y C.F.H. Tipper. Free-Radical Polymerization
Elsevir Scientific Publishing Company (1976)
32. R.W. Lenz. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers.
Interscience (1967)
33. A. Rudin y R.G. Yule. J. Polym. Sci. A-1 9 3009 (1971)
34. K. Ito y Y. Yamashita. J. Polym. Sci. A 3 2165 (1965)
35. H. Harwood y W. Rithcley. J. Polym. Sci. B 2 601 (1964)
36. B.D. Coleman y T.G. Fox. J. Polym. Sci. A 1 3183 (1963)
37. G. Reiss y P. Callot. Fractionation of Synthetic Polymers.
(L.H. Tung, ed.) Marcel Dekker INC New York y Basel (1977)
38. S. Teramachi, H. Tomioka y M. Sotokawa. J. Macromol Sci.
Chem. A 6 97 (1972)
39. V. Juránicova, S. Florián y D. Berek. Eur. Polym. J. 6 57
(1970)
40. H.G. Elias. Makromol Chem. 33 140 (1959)
41. H.G. Elias y U. Gruber. Makromol Chem. 78 72 (1964)
42. H.J. Cantow y Fuchs. Makromol Chem. 83 244 (1965)
43. R.F. Boyer. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
2 745 (1977)
44. T.G. Fox. Bull. Am. Phys. Soc 1 123 (1956)
45. L.A. Wood. J. Polym. Sci. 28 319 (1958)

46. N.W. Johnston. Polym.Preprints 14 46 (1973)
47. J.M. Barton. J. Polym Sci. C. 30 573 (1970)
48. B. Dumont y J. Guillot. Angew. Makromol Chem. 87 149 (1980)
49. R.F. Boyer. J. Macromol Sci. Phys. 8 503 (1973)
50. L.J. Hughes y G.L. Brown. J. Appl. Polym. Sci. 5 580 (1961)
51. I.N. Razinskaya, L.V. Adamova, L.S. Krokhina, V.A. Agewa y V.D. Hal'Kov. Vysokomol. Soedin B 21 (1) 47 (1979)
52. M. Hirooka, H. Yabunchi, S. Kawasumi y K. Nakaguchi. J. Polym. Sci. Chem. Ed. 11 1281 (1973)
53. K. Fujimori y G. Butler. J. Macromol Sci. Chem. A 7 387 (1973)
54. C.H. Bamford, A.D. Jenkins y R. Johnston. Proc. Roy. Soc. (London) A 241 364 (1957)
55. T. Otsu, B. Yamada y M. Imoto. J. Macromol Sci. Chem. 1 61 (1966)
56. S. Tazuke, K. Tsuji, T. Yonezawa y S. Okamura. J. Phys. Chem. 71 2967 (1967)
57. O. Okuzawa, H. Hirai y S. Makishima. J. Polym. Sci. A-1 7 1029 (1969)
58. C.H. Bamford, A.D. Jenkins y R. Johnston. J. Polym. Sci. 29 355 (1958)

59. V.P. Zubov, M.B. Lachimov, V.B. Golubev, V.F. Kulikova, V. A. Kabanov, L.S. Polak y V.A. Kargin. J. Polym. Sci. C 23 147 (1968)
60. T. Ikegami y H. Hirai. J. Polym. Sci. A-1 8 195 (1970)
61. N.G. Gaylord. J. Polym. Sci. C 37 153 (1972)
62. J. Furukawa, E. Kobayashi y Y. Iseda. Polym. J. 1 155 (1970)
63. J. Tanner, J. Rybicky y B.L. Funt. J. Macromol Sci. Chem. A 6 241 (1972)
64. M. Hirooka. J. Polym. Sci. B 10 171 (1972)
65. S. Yabumoto, K. Ishii y K. Arita. J. Polym. Sci. A-1 8 301 (1970)
66. V.B. Golubev, V.P. Zubov, G.S. Georgiev, I.L. Stoyachenko y V.A. Kabanov. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11 2463 (1973)
67. T. Hirabayashi y K. Yokota. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14 45 (1976)
68. J. San Román, E.L. Madruga, A. Alemany y J. Fontán. An. Quim. 73 1019 (1977)
69. M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14 183 (1976)
70. H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12 2701 (1974)
71. M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14 1993 (1976)

72. M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14
627 (1976)
73. H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. B 10 925 (1972)
74. H. Hirai y M. Komiyama. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 13
2419 (1975)
75. M. Komiyama y H. Hirai. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 14
307 (1976)
76. M. Hirooka. 23^o IUPAC Congress. Macromol. Preprint 1 311
(1971)
77. V.P. Zubov. IUPAC International Congress. Boston 8 69 But-
terworths (1971)
78. V.P. Zubov, L.I. Valuev, V.A. Kabanov y V.A. Kargin. J. Po-
lym. Sci. A-1 9 833 (1971)
79. R. Foster. Organic charge transfer complexes. Academic press
INC, Londres Ltd (1969)
80. J. Rybicky, J. Tanner y B.L. Funt. J. Macromol Sci. Chem.
A 6 223 (1972)
81. S. Okuzawa, H. Kirai y S. Makishina. J. Polym. Sci. A-1 7
2059 (1969)
82. J. Furukawa, Y. Iseda y E. Kobayashi. J. Polym. Sci. B 8
613 (1970)
83. A. Takahashi y N.G. Gaylord. J. Macromol Sci. Chem. A 4
127 (1970)

84. H. Alaminov, M. Michailov y I. Damjanova. International Sym. Macromol Chem. Vol 3 74 Bruselas (1976)
85. F.A. Borey. High resolution NMR of macromolecules. Academic Press London (1972)
86. G.R. Taylor y S.R. Darin. J. Polym. Sci. 17 511 (1955)
87. Phan Quang Tho. J. Polym. Sci. 10 2925 (1972)
88. J. San Román, E.L. Madruga y J. Fontán. Angew. Makromol Chem. 62 91 (1977).
89. C.H. Bamford, R.P. Wayne. Nature 204 292 (1966)
90. E.L. Madruga y J. San Román. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 19 1101 (1981)
91. A. Haeringer y G. Riess. Eur. Polym. J. 14 117 (1978)
92. B.L. Funt, A. Gordon y P. Chak, J. Polym. Sci. A 14 2639 (1976)
93. B.K. Patnaik y N.G. Gaylord. J. Macromol Sci. Chem. A 5 1239 (1971)
94. P. Wittmer. Makromol Chem. Suppl. 3 129 (1979)
95. E.L. Madruga y J. San Román. Rev. Plast. Mod. 266 189 (1978)
96. E.L. Madruga, J. San Román y M.A. del Puerto. Polymer 22 951 (1981)

185

97. N.G. Gaylord y B. Matyska. J. Macromol Sci. Chem. A 4 1519
(1970)
98. N.G. Gaylord, b.K. Patnaik y N. Patnaik. J. Macromol Sci.
Chem. A 6 81 (1972)
99. J. Furukawa y E. Kobayashi. Rubb. Chem. Technol. 51 600
(1978)
100. V.P. Zubov y V.A. Kabanov, Polym. Sci. Urrs. 13:6 1465
(1971)
101. J. Barton y P. Werner. Makromol Chem. 180 989 (1979)
102. C.H. Bamford, R.P. Wayne. Nature 204 292 (1966)



BIBLIOTECA